

N° D'ORDRE

33

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie Générale)

PAR

Fernand CHAMBRET

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

1^{re} THÈSE. — Recherches sur la stabilité des alcools tertiaires. Déshydratation et coupure cétonique.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues en Novembre 1925 devant la Commission d'Examen :

MM. V. GRIGNARD . . . *Président.*

R. LOCQUIN . . . } *Examineurs.*
P. JOB . . . }

LYON

IMPRIMERIE J. MARLIENS

13, Rue de la Bombarde

1925

N° D'ORDRE

33

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie Générale)

PAR

Fernand CHAMBRET

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

1^{re} THÈSE. — Recherches sur la stabilité des alcools tertiaires. Déshydratation et coupure cétonique.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues en Novembre 1925 devant la Commission d'Examen :

MM. V. GRIGNARD . . . *Président.*

R. LOCQUIN . . . }
P. JOB } *Examineurs.*

LYON

IMPRIMERIE J. MARLIENS

13, Rue de la Bombarde

1925

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, *, O.  I., , Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÖHLER, *, O.  I., .

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT,  I. — R. DUBOIS, *,  I., . — GÉRARD, *, O.,  I., .
RIGOLLOT, *,  I.

Professeurs titulaires

MM. GOUY, *, O.,  I., Membre de l'Institut, *Physique*.
DEPÉRET, O. *,  I., , Membre de l'Institut, *Géologie*.
KÖHLER, *, O.,  I., , *Zoologie*.
OFFRET, *,  I., , *Minéralogie théorique et appliquée*.
LE VAVASSEUR, *,  I., *Calcul différentiel et intégral*.
DULAC, *,  I., *Mathématiques pures*.
MASCART, *,  I., , *Astronomie physique*.
GRIGNARD, *, O.,  I., , Correspond. de l'Institut, *Chimie générale*.
SIRE,  I., , *Mécanique rationnelle et appliquée*.
COUVREUR, *,  I., *Physiologie générale et comparée*.
MEUNIER, *,  I., *Chimie industrielle*.
COUTURIER,  I., , *Chimie agricole*.
BEAUVÉRIE, *,  I., , *Botanique*.

Professeurs sans chaire

MM. VAUTIER,  I., *Physique*.
VANEY, *,  I., *Zoologie*.
THOVERT, *,  I., , *Physique*.
LOCQUIN, *,  I., *Chimie générale*.

Maîtres de Conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. RAY,  I., *Botanique*.
PIERRON,  I., *Chimie industrielle*.
RICHE,  I., *Géologie*.
JOB,  I., *Chimie physique*.
BONNET,  I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.
ROMAN,  I., *Géologie agricole*.
CHIFFLOT,  I., , *Botanique*.
MAYET, *,  I., *Anthropologie*.
PELOSSE,  A., *Sériciculture*.
CLÉMENT,  A., *Physiologie*.
DONCIEUX,  I., *P. C. N. S.*
SEYEWETZ, *,  I., *Matières colorantes artificielles*.

Secrétaire

M. CLÈRE,  I.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR V. GRIGNARD

Professeur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Lyon

Correspondant de l'Institut

Officier de la Légion d'Honneur

Hommage de profonde reconnaissance.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

RECHERCHES SUR LA STABILITÉ DES ALCOOLS TERTIAIRES DÉSHYDRATATION ET COUPURE CÉTONIQUE

INTRODUCTION

La stabilité des alcools tertiaires à la déshydratation a été étudiée souvent, mais pas d'une façon systématique. Chaque auteur examinait, en général, la stabilité des carbinols qu'il avait préparés mais aucun travail d'ensemble n'a été fait pour essayer de grouper toutes ces observations.

Cependant, après examen de la bibliographie des nombreux alcools tertiaires préparés jusqu'à présent, il semble que l'on puisse formuler certaines règles assez nettes :

1° La facilité de déshydratation d'un alcool tertiaire, par distillation à pression ordinaire, est d'autant plus grande que son poids moléculaire est plus grand ;

2° Les alcools tertiaires saturés sont généralement plus stables que leurs homologues éthyléniques ;

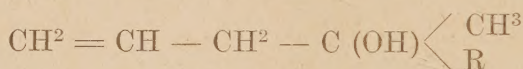
3° Entre ces derniers ce sont les alcools α -éthyléniques qui sont, de beaucoup, les moins stables.

C'est ainsi, par exemple, que les alcools α -éthyléniques du type



où $\text{R} = \text{CH}^3$ (1), C^2H^5 (2)... ne résistent pas à la distillation à pression ordinaire. Si R est un radical isoamyle (3), l'alcool se décompose déjà un peu sous $18^{\text{m/m}}$.

Au contraire, les alcools β -éthyléniques isomères, du type



où R est un radical méthyle (4), éthyle (5) ...hexyle (6) distillent parfaitement à pression ordinaire. Si R est un radical phényle (7), l'alcool se décompose un peu sous $760^{\text{m/m}}$, surtout à la deuxième distillation.

Mais la déshydratation, quoique étant le phénomène le plus généralement observé dans l'action de la chaleur sur les alcools, n'est pas le seul possible. La réaction se complique parfois d'une rupture de la molécule du carbinol, sans perte d'eau, mais avec formation d'un hydrocarbure et d'une cétone. La molécule se coupe entre le groupement carbinol et l'un des radicaux qui lui sont soudés. L'H de l'hydroxyle se détache et vient saturer le radical monovalent qui se sépare. L'autre tronçon de la molécule rétablit son équilibre par double soudure de l'oxygène au carbone, ce qui donne un aldéhyde ou une cétone suivant que l'on est parti d'un alcool secondaire ou tertiaire.

(1) Gry. *Bull.* 1908 (4), 3, p. 377. — Pawlowsky. *Jahresber.* 1872, p. 349. — Kohler. *Am. Ch. J.* 1907, 38, p. 526.

(2) et (3). Gry (loc. cit.).

(4) M. et A. Saytzev. *Lieb. Ann.* 1877, 185, p. 151. — Courtot. *Bull.* 1906 (3), 35, p. 978. — Javorsky. *Ber.* 1909, 42, p. 436. *Centr. Bl.* 1908, 2, p. 1412 et 1909, 1, p. 856.

(5) A. Saytzev. *J. Soc. Ph. Ch. R.* 24, p. 469. *J. Pr. Ch.* 1894, 157, p. 49.

(6) Bojanus. *J. Soc. Ph. Ch. R.* 24, p. 472. — *J. Pr. Ch.* 1894, 157, p. 52.

(7) Arbusoff. *J. Pr. Ch.* 1901, 172, p. 546. — Javorsky (loc. cit.).

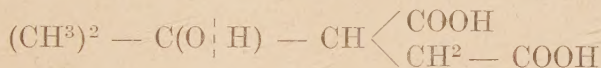
Cette réaction, par son analogie avec celle du dédoublement des aldols en leurs constituants, a été appelée « dédoublement cétonique » ou « coupure cétonique ».



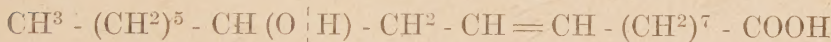
Mais cette coupure, dans certains cas très nette, ne semblait pas générale. Elle est assez rare pour des molécules ne possédant que la fonction alcoolique comme groupement fonctionnel. Elle est plus fréquente quand la fonction alcoolique est assez voisine d'un autre groupement à caractère négatif.

Signalons quelques exemples :

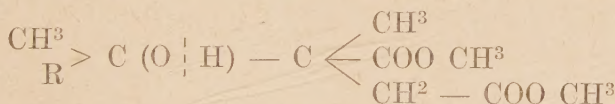
L'acide diatéribique ou l'acide téribique chauffé à 160° avec l'eau de baryte donne de l'acétone et de l'acide succinique (1).



L'acide ricinolérique, distillé dans le vide, donne de l'œnanthol et de l'acide undécilénique (2).



La saponification des acides paraconiques



dans lesquels R est un radical isobutyle ou phényle donne de la méthylisobutylcétone ou de l'acétophénone et de l'acide pyrotartrique (3).

M. GRIGNARD (4), faisant agir l'iodure de méthylmagné-

(1) Prost. *Lieb. Ann.* 1884, 226, p. 363.

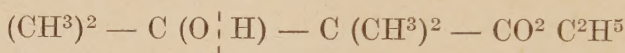
(2) Thoms et Fendler. *Centr.* 1901, I, p. 612.

(3) Barbier et Locquin. *Bull.* 1911, p. 717.

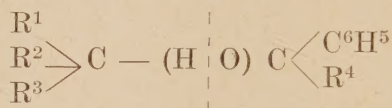
(4) Grignard. *Ann. Ch. et Ph.* 1902, 27, p. 548.

sium sur le diméthylacétylacétate d'éthyle, n'obtint pas le glycol prévu mais ses produits de coupure.

KALICHEFF (1), puis LEROIDE (2) ont constaté que l'action des organomagnésiens sur les α - α -dialcoylmalonates d'éthyle donne surtout des produits de dédoublement.



Par distillation à pression ordinaire, M^{me} RAMART-LUCAS (3) a pu couper des alcools du type



dans lesquels R¹, R², R³ sont des radicaux CH³, C²H⁵... et R⁴ un radical phénylé ou benzylé.

Insignifiante pour les premiers termes, cette coupure augmente quand R⁴ est un radical phénylé et quand R¹, R², R³ s'alourdissent.

Ch. COURTOT (4) a observé la formation d'indène et d'acétone ou d'acétophénone dans la rectification du diméthylbenzofulvanol ou du méthylphénylbenzofulvanol.

Le même dédoublement s'est produit avec des alcools tertiaires α -acétyléniques :

La potasse aqueuse coupe des alcools, de formule ci-dessous, en phénylacétylène et cétone (5).



Par distillation sur la potasse solide, les dialcoyléthynylcarbinols de MM. LOCQUIN et SUNG (6) régénèrent l'acé-

(1) Kalicheff. *J. Soc. Ph. Ch. R.* 1911, 46, p. 427-433.

(2) Leroide. *Thèse Doctorat*, Paris (1921).

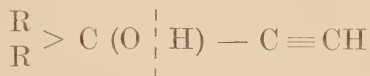
(3) M^{me} Ramart-Lucas. *Ann. Ch. et Ph.* 1913, 30, p. 373.

(4) *Thèse Doctorat*, Nancy, 1915.

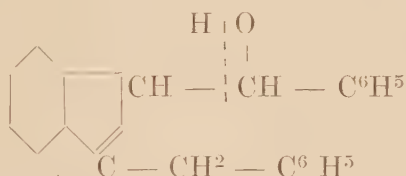
(5) Faworsky. *J. Soc. Ph. Ch. Russe*, 1900, 32, p. 852. — 1902, 34, p. 100. — 1905, 37, p. 643.

(6) Sung Wouseng. *Thèse Doctorat*, Lyon, 1923.

tylène et la cétone initiale, suivant une réaction inverse de leur mode de formation.



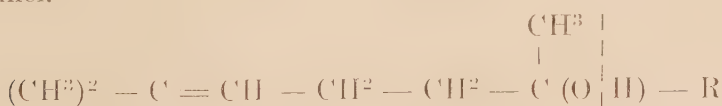
Le 1 - benzyl 3 - (α - hydroxybenzyl) indène, se déshydrate et se coupe par distillation dans le vide. Il fournit ainsi du benzylbenzylidène-indène, du benzaldéhyde, du benzyindène et des résines (1).



Le β -benzopinacoline-alcool se dédouble, sous l'influence des alcalis alcooliques, en benzaldéhyde et triphénylméthane (2).



MM. GRIGNARD et ESCOURROU (3) ont constaté que les alcools tertiaires γ -éthyléniques dérivés de la méthylhepténone naturelle, distillés à pression ordinaire et parfois même dans le vide, régénèrent en partie la cétone initiale. L'intensité du dédoublement croît avec le poids du radical R soudé au C fonctionnel et avec le degré de substitution de l'atome de carbone de ce radical, voisin du groupement fonctionnel.



L'alcool phénylé se déshydrate sans coupure.

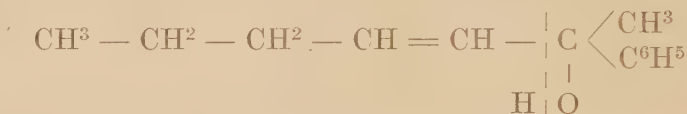
(1) Thiele et Bühner. *Lieb. Ann.* 1906, 347, p. 273.

(2) Delacre. *Bull. Acad. Roy. Belgique* (3), 20, p. 109.

(3) *Bull. Soc. Ch.* 1922, p. 391. — Escourrou. *Thèse Doctorat*, Lyon, 1922, p. 25.

Comme les alcools saturés obtenus par hydrogénation de leurs méthylhepténols ne se coupaient pas par distillation, la double liaison, même en γ de l'OH, devait avoir une grande influence.

MM. GRIGNARD et DUBIEN (1) ont constaté le phényl-1 méthyl-1 hexène-2 ol-1 (bromobenzénemagnésium sur butylidène-acétone) se coupe presque intégralement, par distillation dans le vide, en acétophénone et α -pentène.



Distillé à pression atmosphérique, cet alcool se déshydrate uniquement.

Quant aux alcools entièrement aliphatiques dérivés de la butylidène-acétone, ils ne se coupent pas.

On voit donc que :

1° La coupure s'est faite ici à l'inverse de celle des méthylhepténols, puisque c'est le radical éthylénique qui est parti à l'état de carbure ;

2° Seul le dérivé phénylé s'est coupé, alors que pour les alcools de MM. Grignard et Escourrou, le dérivé phénylé se déshydrate uniquement ;

3° De plus, dans le cas du phényl-méthyl- γ -pentène-carbinol, le dédoublement s'effectue dans le vide, alors qu'il a lieu à pression ordinaire avec les méthyl γ -hepténols.

La position de la double liaison semble donc influencer beaucoup sur cette réaction, la déterminant ou la supprimant, faisant varier ses conditions et les résultats obtenus.

Nous nous sommes proposé, dans ce travail, d'étudier la stabilité à l'action de la chaleur de quelques types d'alcools tertiaires éthyléniques ou saturés.

(1) *Ann. de Chimie*, 1924 (10), 2, p. 285.

Nous avons donc été amenés à examiner successivement leur déshydratation et leur coupure cétonique.

Nous avons cherché à déduire quelques règles générales sur leur résistance à la déshydratation en combinant nos observations avec les faits déjà connus. Comme nos alcools étaient, en général, très stables, nous les avons déshydratés catalytiquement et étudié les carbures obtenus.

Nous avons ensuite examiné la coupure cétonique de nos carbinols, pour voir si cette réaction était générale et quelle influence avait sur elle la structure des différents radicaux soudés au carbone fonctionnel. La plupart de nos alcools ne se coupant pas par distillation, nous avons cherché un procédé général permettant de couper un alcool, même très stable, sans déshydratation. Ce résultat a été obtenu par chauffage à température élevée, à pression ordinaire ou sous pression réduite.

L'exposé de ce travail sera divisé comme suit :

Première partie. — Préparation des alcools tertiaires.

1° Alcools γ -éthyléniques :

- a) Dérivés de l'allylacétone ;
- b) Dérivés de la crotonylacétone.

2° Alcools β -éthyléniques :

- a) Alcools allylés ;
- b) Alcools crotonylés.

3° Alcools α -éthyléniques (dérivés de l'œnanthylidène-acétone).

4° Alcools saturés.

Deuxième partie. — Stabilité des alcools étudiés à l'action de la chaleur.

1° Déshydratation :

- a) Stabilité à la déshydratation ;
- b) Déshydratation catalytique ;
- c) Description des hydrocarbures obtenus.

2° Coupure cétonique :

- a) Chauffage à la température d'ébullition;
- b) Essais d'emploi de catalyseurs;
- c) Chauffage à température élevée à la pression ordinaire et sous pression réduite.

J'ai effectué toutes ces recherches au Laboratoire de Chimie Générale de l'Université de Lyon, sous la direction de M. le Professeur Grignard. C'est lui qui m'a inspiré le sujet de cette étude et m'a constamment guidé. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma très vive gratitude pour sa haute bienveillance et ses conseils éclairés qui m'ont été si utiles dans le cours de ce travail.

Je tiens également à présenter mes vifs remerciements à la Société de Matières Colorantes de Saint-Denis, qui a bien voulu subventionner ces recherches.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

ALCOOLS TERTIAIRES γ -ÉTHYLÉNIQUES

J'ai étudié deux séries d'alcools, obtenus par action des organomagnésiens sur l'allylacétone et la crotonylacétone, de formules générales :



où R est le radical de l'organomagnésien.

I. — PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

ALLYLACÉTONE

Cette cétone fut préparée en saponifiant, par l'eau de baryte (1), l'allylacétylacétate d'éthyle, obtenu lui-même par action du bromure d'allyle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé (2).

(1) Merling. *Lieb. Ann.* 1891, 264, p. 323.

(2) Zeidler. *Lieb. Ann.* 1877, 187, p. 33.

120 gr. de bromure d'allyle sont ajoutés peu à peu à une solution benzénique concentrée et chaude d'acétylacétate d'éthyle sodé, obtenu à partir de 150 gr. de cet éther et 25 gr. de sodium. La réaction se déclare de suite, Na Br précipite. La chaleur dégagée par la réaction suffit à faire bouillir le mélange. Quand l'ébullition naturelle se calme, on chauffe pendant une ou deux heures, au bain-marie, à l'ébullition, pour achever la réaction. Puis on laisse refroidir, ajoute la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre Na Br, décante et sèche la solution benzénique sur le chlorure de calcium. La benzine et le léger excès d'acétylacétate d'éthyle sont distillés (ce dernier dans le vide).

L'allylacétylacétate d'éthyle obtenu, jaune brun, n'a pas besoin d'être distillé avant sa saponification.

Pur, c'est un liquide incolore, bouillant à 206° (P.-E. de Zeidler).

La saponification de cet éther s'effectue en le versant dans une solution de baryte saturée (215 gr. de baryte cristallisée dans 1.500 cc. d'eau pour 70 gr. d'éther) et en chauffant six heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant. Il se forme un abondant précipité de carbonate de baryte. Au lieu de l'essorer et d'entraîner le filtrat à la vapeur d'eau (1), j'ai préféré entraîner directement. Le distillat se sépare en deux couches. La portion surnageante est décantée, lavée avec une solution concentrée de sel, séchée et distillée.

On recueille l'allylacétone entre 125 et 132°. Le rendement à partir du bromure d'allyle est de 67 %.

CROTONYLACÉTONE



Si l'on remplace, dans la préparation précédente, le bromure d'allyle par du bromure de crotonyle, on obtient l'hép-ténone-2-6 ou crotonylacétone.

(1) Traitement indiqué par Merling (loc. cit.).

Il me fallait donc du bromure de crotonyle, c'est-à-dire de l'alcool crotonylique. J'ai essayé de nombreuses méthodes avant de préparer cet alcool de façon satisfaisante. Je vais décrire sommairement ces divers essais.

PRÉPARATION DE L'ALCOOL CROTONYLIQUE ET DU BROMURE DE CROTONYLE

a) Méthodes partant de l'aldéhyde crotonique

Méthode de Charon (1). — Cet auteur réduisait une solution aqueuse d'aldéhyde crotonique par le couple zinc-cuivre en présence d'acide acétique.

A côté de 2 ou 3 % de butanal et de 50 à 60 % de dipropénylglycol, il obtenait 25 % d'alcool crotonylique. La quantité de résines résiduelles ne dépassait pas 5 %.

Essayée de nombreuses fois, cette méthode m'a toujours donné beaucoup de résines et, par suite, des rendements bien moindres en alcool.

Réaction de Tichtchenko (2). — La méthode de TICHTCHENKO, avec l'isoamylate d'aluminium comme agent de condensation, devait vraisemblablement me donner du crotonate de crotonyle :



J'additionnai donc l'aldéhyde crotonique de proportions variables d'isoamylate d'aluminium brut (sans alcool amylique en excès) ou distillé dans le vide.

La solution rouge brun fut chauffée pendant une vingtaine d'heures à 120-130° ou gardée durant plusieurs semaines à température ordinaire. Elle sentait toujours

(1) Charon. *Ann. Ch. et Ph.* 1899 (7), 17, p. 217.

(2) *J. Soc. Ph. Ch. Russe*, 31, p. 483 (1899). — *Bull.* 1899 (3), 22, p. 967. — *Centr.* 1900, 1, p. 10-585. — *J. Soc. Ph. Ch. Russe*, 38, p. 355, 418. — *Centr.* 1906, 2, p. 1309.

l'odeur de l'aldéhyde. Par traitement convenable, j'ai obtenu surtout des résines.

La réaction de TICHTCHENKO, appliquée à l'aldéhyde crotonique, amène donc sa résinification.

Réduction par l'amalgame d'aluminium. — J'ai ensuite essayé de réduire l'aldéhyde crotonique par Al/Hg, pensant que l'acétate de zinc formé dans la réaction de CHARON pouvait être la cause de la résinification.

Pour cela, du Al/Hg plus ou moins actif a été employé à réduire des solutions aqueuses, hydroalcooliques ou hydro-éthérées d'aldéhyde à l'ébullition ou à froid.

Dans les meilleures conditions, le rendement en alcool n'a pas dépassé 12 %. Il se forme surtout des résines et du dipropénylglycol.

Réduction par le fer et l'acide acétique du diacétate de l'aldéhyde crotonique. — Tous ces mauvais résultats proviennent de la grande altérabilité de cet aldéhyde sous l'influence des agents chimiques. L'action de l'eau, des alcalis et des acides dilués avait d'ailleurs été étudiée par MAC LEOD (1). Il n'obtenait que des huiles rouges, à haut point d'ébullition.

Cet aldéhyde possède, en effet, une structure semblable à celle de l'aldéhyde cinnamique avec deux doubles liaisons conjuguées.



Or, la réduction de ce dernier, en vue d'obtenir la styrone, est extrêmement délicate, car le cinnamal se résinifie très facilement.

Mais cependant, MM. BARBIER et LESER (2) ont réussi cette réduction en traitant le diacétate de l'aldéhyde cinnamique par le fer et l'acide acétique. Rendement: 20 %.

(1) *Am. Ch. J.* 1907, 37, p. 28.

(2) *Bull.* 1905 (3), 33, p. 858.

Espérant que ce procédé pourrait réussir avec le crotonal, j'ai réduit ce dernier d'après le même processus.

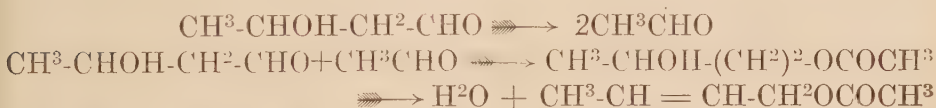
J'ai obtenu du butanal et peu d'alcool crotonylique, souillé d'ailleurs de butanol.

Après l'échec de ce dernier procédé, j'ai abandonné l'aldéhyde crotonique comme matière première et suis parti de son aldol.

b) Méthodes partant de l'aldol éthylique

L'aldol fut préparé à partir de l'éthanal, par la méthode de MM. GRIGNARD et REIF (1).

Méthode d'Ostromylensky. — L'action de l'amalgame de magnésium sur l'aldol dissous dans la benzine donne de l'acétate de crotonyle (2).



Malheureusement, le rendement est faible et n'atteint pas 50 % en acétate de crotonyle parce que la résinification est forte. Or, trois molécules d'aldol donnent seulement deux molécules d'acétate de crotonyle, qu'il faut encore saponifier.

D'autre part, l'opération est assez longue et on ne peut opérer que sur de petites quantités si l'on ne veut pas employer des quantités considérables de mercure.

Déshydratation du glycol $\text{CH}^3\text{-CHOH-CH}^2\text{-CH}^2\text{OH}$. — La déshydratation par l'acide sulfurique de ce glycol avait donné du butanal, de la méthyléthylcétone et de l' α -éthyl- β -propylacroléine (3).

Un autre déshydratant pouvait peut-être donner de l'alcool crotonylique :



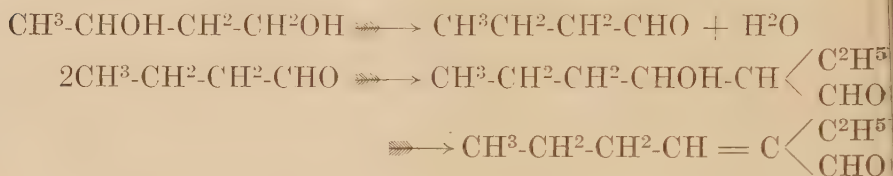
(1) *Bull.* 1907 (4), 1, p. 114.

(2) *J. Soc. Ph. Ch. Russe*, 1915, 47, p. 1991. — *Ch. Abstr.* 1916, 10, p. 1342.

(3) Halpern. *Monatsh.* 1900, 22, p. 63. — Bauer. *Monatsh.* 1904, 25, p. 4. — Kadiera. *Monatsh.* 1904, 25, p. 332.

Pour obtenir ce glycol, j'ai réduit l'aldol éthylique par Al/Hg, suivant la méthode de HALPERN (1).

Distillé en présence d'une trace d'iode (2), ce glycol se déshydrate et donne, à côté d'un peu de méthyléthylcétone, surtout du butanal. Celui-ci s'aldolise en dibutanal que l'iode déshydrate en α -éthyl β -propylacroléine.



c) Méthode partant du méthylvinylcarbinol

Seule, la méthode de BAUDRENGHIEN (3) m'a donné de bons résultats.

Cet auteur, faisant agir l'acroléine stabilisée sur un léger excès de bromure de méthyl-magnésium, obtint le méthylvinylcarbinol



A l'ébullition, les éthers halogénés de cet alcool se transposèrent en éthers de l'alcool primaire correspondant, l'alcool crotonylique.



J'ai pu, en augmentant la proportion de méthylbromure de magnésium, améliorer le rendement (de 50 % à 70-75 %).

Une molécule d'acroléine stabilisée Poulenc, dissoute dans son volume d'éther, est ajoutée goutte à goutte en une heure à une solution étherée concentrée de bromure de méthylmagnésium (1 molécule 1/2). La réaction est très vive. Chaque goutte en tombant provoque la formation d'un petit

(1) Halpern (loc. cit.).

(2) Hibbert. *J. Am. Ch. Soc.* 1915, p. 1748.

(3) Baudrenghien. *Bull. Soc. Ch. Belgique*, 1922, p. 160.

précipité blanc qui se dissout avec de fortes mousses. Il est avantageux d'agiter continuellement le mélange.

Quand l'addition est terminée, on chauffe pendant une demi-heure à l'ébullition et laisse reposer une nuit. Le magnésien est ensuite versé sur de la glace. La décomposition est très violente (il y a du $\text{CH}^3 \text{Mg Br}$ en excès). On acidifie à l'acide acétique, décante, extrait soigneusement la solution aqueuse à l'éther, neutralise toutes les solutions étherées au bicarbonate et sèche sur CO^3K^2 . L'éther est ensuite distillé lentement avec une colonne de Vigreux, car le carbinol humide commence à passer vers 80° .

L'alcool pur bout à 96° . Pour l'éthérification, j'ai utilisé directement l'alcool passant entre 80 et 100° (1). Il contient 20 % d'eau et 80 % d'alcool pur.

Bromure de crotonyle. — La transformation du méthylvinylcarbinol en éther halogéné s'effectue très facilement. La méthode est absolument semblable à celle employée par CHARON (2) pour l'alcool crotonylique.

On mélange l'alcool à cinq fois son volume d'acide bromhydrique saturé à 0° . Le mélange s'échauffe de quelques degrés. Il se sépare une couche brune de bromure à la surface. Au bout d'un quart d'heure, ce bromure est décanté. Lavé au bicarbonate de soude, il se décolore. On le sèche sur le chlorure de calcium.

La solution résiduelle d'HBr ne donne plus de bromure par repos pendant plusieurs jours, ni par entraînement à la vapeur d'eau.

A la rectification, environ la moitié du produit passe de 85 à 102° (bromure du méthylvinylcarbinol, comme l'a montré BAUDRENGHIEN), l'autre moitié de 102° à 108° (bromure de crotonyle).

Par ébullition pendant quelques heures au réfrigérant

(1) Sa dessiccation complète en fait perdre inutilement une partie.

(2) Charon. *Ann. Ch. et Ph.* 1899 (7), 17, p. 217.

ascendant, le bromure de l'alcool secondaire légèrement humide, se transpose en grande partie en bromure de crotonyle. Le même résultat est obtenu en multipliant les distillations.

Le bromure bouillant à 102-108°, rectifié une dernière fois, fournit le bromure de crotonyle pur bouillant à 104-108°.

L'éthérification et la transposition sont presque quantitatives.

PRÉPARATION DE LA CROTONYLACÉTONE

Par une méthode semblable à celle donnant l'allylacétone (voir plus haut), j'ai préparé la crotonylacétone, à partir du bromure de crotonyle.

Le rendement en cétone, calculé à partir du bromure de crotonyle, est de 66 %.

Crotonylacétylacétate d'éthyle



C'est un liquide incolore, à odeur agréable, bouillant à 109° sous 12^m/m (corr.).

Analyse. — Substance: 0,2660; CO²: 0,6345; H²O: 0,2132.

	Calculé	Trouvé
C %.....	65,21	65,05
H %.....	8,69	*8,90

Constantes physiques. — d₄¹²: 0,9845; n_D¹²: 1,44685.

$$\text{Rm (1)} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 49,58} \\ \text{trouvée: 49,92} \end{array} \right.$$

(1) La réfraction moléculaire est calculée selon la formule de Lorentz et Lorenz $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$ et avec les incréments de Eisenlohr: *Molekularréfraktion und Dispersion*, 1922, et *Zeit. Ph. Ch.* 1911, 75, p. 605.

Hepténone-2-6 (Crotonylacétone)



Cette nouvelle cétone bout à 153-154°.

Son odeur rappelle celle de la méthylhepténone naturelle dont elle est proche parente (odeur d'acétate d'amyle).

Analyse. — Substance: 0,2451; CO²: 0,6718; H²O: 0,2421.

	Calculé	Trouvé
C %.....	75	74,75
H %.....	10,71	10,97

Constantes physiques. — d₄¹⁵: 0,8676; n_D¹⁵: 1,4389.

R _m	{ calculée: 34,07
	{ trouvée: 33,92

II. — ALCOOLS TERTIAIRES γ-ÉTHYLÉNIQUES

OBSERVATIONS GÉNÉRALES

RELATIVES AUX OPÉRATIONS MAGNÉSIENNES

Les réactions magnésiennes avec l'allylacétone et la crotonylacétone conduisent aux alcools tertiaires correspondants.

Ces opérations ont été conduites selon la technique indiquée par M. GRIGNARD (1) et qui est trop connue pour être rappelée ici. Toutefois, cette méthode classique a été légèrement modifiée:

Pour la préparation des bromures de propyl-, butyl- et isoamyl-magnésium, il faut éviter que la réaction soit trop

(1) Grignard, *Thèse Doctorat*, Lyon, 1901. — *Ann. Chim. et Phys.* 1901, 24, p. 433.

vive et que l'éther bouille (1) pour ne pas produire de quantités importantes d'hydrocarbures.

Le chlorure de benzylmagnésium a été préparé suivant les indications de KLAGES et HEILMANN (2) pour obtenir une solution claire.

Comme MM. GRIGNARD et DUBIEN (3) l'ont remarqué dans l'action des organomagnésiens sur la butylidène-acétone, le rendement en alcool peut être fortement augmenté :

1° Si l'on ajoute la cétone à une solution concentrée d'organomagnésien bouillant vers 50-60°. Comme la préparation de R Mg X doit se faire en solution diluée, il suffit de distiller une partie de l'éther une fois cette première phase terminée.

2° Et surtout si l'on emploie un gros excès de magnésien (1 mol. 1/2) par rapport à la cétone (1 molécule).

Avec cette technique, j'ai obtenu des rendements de 15 à 20 % plus forts qu'avec le procédé ordinaire.

Quand la cétone a été complètement introduite, j'ai chauffé pendant une demi-heure à l'ébullition et laissé reposer pendant une nuit.

Ensuite on verse sur de la glace et dissout la magnésie formée dans l'acide acétique. La liqueur magnésienne aqueuse est toujours extraite une fois à l'éther, au moins. Les solutions éthérées sont ensuite soigneusement neutralisées par agitation avec une solution de bicarbonate de soude à 10 %, séchées sur le carbonate de potasse et distillées.

Si le démarrage des magnésiens était pénible, j'ai toujours préféré ajouter au liquide un peu de magnésien, préparé à part dans un tube à essais ($\text{C}_2\text{H}_5 \text{ Mg Br}$), plutôt que de l'iode, car s'il reste une trace de ce métalloïde dans l'alcool, il peut amener une déshydratation (4) à la distillation.

(1) Leroide. *Thèse Doctorat*, Paris, 1921.

(2) Klages et Heilmann. *Ber.* 1904, 37, p. 1447.

(3) Grignard et Dubien. *Ann. de Chim.* (10), 11, p. 282 (1924).

(4) Hibbert. *J. Am. Ch. Soc.* 1915, p. 1748.

ALCOOLS γ -ÉTHYLÉNIQUES DÉRIVÉS
DE L'ALLYLACÉTONE

Les organomagnésiens réagissant sur l'allylacétone, conduisent à des alcools du type



cù R est le radical du magnésien.

Quelques alcools de cette série étaient déjà connus :

Le diméthyl γ -butényl-carbinol



a été préparé par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'allylacétone (1) ou sur l'allylacétate d'éthyle (2).

Par action du bromure d'éthylmagnésium sur l'allylacétone, on obtient le méthyléthyl γ -buténylcarbinol (3).

Nous avons complété cette série en préparant à partir de l'allylacétone, les alcools butylés, isoamylés, phénylés et benzylés (4) qui en dérivent.

Méthyl-5 nonène-8 ol-5 (Méthyl-butyl γ -butényl-carbinol)



Je l'ai obtenu à partir du bromure de butylmagnésium et de l'allylacétone avec un rendement de 75-80 %.

C'est un liquide incolore, d'odeur faible, agréable.

Il bout à 95° sous 15 m/m (corrigé) ou à 199-200° sans décomposition sous 750 m/m (température corrigée).

(1) Harries et Langheld. *Lieb. Ann.* 1905, 343, p. 347.

(2) Perkin et Pickles. *J. of. Am. Ch. Soc.* 1907, 87, I, p. 655.

(3) Sand et Singer. *Lieb. Ann.* 1903, 329, p. 176.

(4) Grignard et Chambret. *Bull.* 1924, 35, p. 1.079.

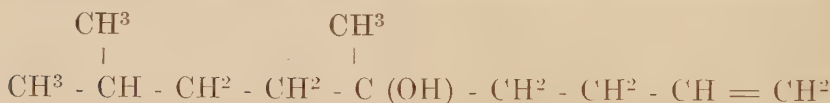
Analyse. — Substance: 0,2695; CO²: 0,7550; H²O: 0,3161.

	Calculé	Trouvé
C %.....	76,92	76,42
H %.....	12,82	13,03

Constantes physiques. — d₄²⁰: 0,8528; n_D²⁰: 1,4501.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 49,438} \\ \text{trouvée: 49,14} \end{array} \right.$$

Diméthyl-2-5 nonène-8 ol-5 (Méthyl-isoamyl γ-butényl-carbinol)



Obtenu à partir du bromure d'isoamylmagnésium et de l'allylacétone avec un rendement de 80 %.

Liquide incolore, d'odeur faible d'alcool isoamylique, bout à 97-99° sous 13^m/^m (corrigé).

Analyse. — Substance: 0,3750; CO²: 1,0625; H²O: 0,4372.

	Calculé	Trouvé
C %.....	77,64	77,26
H %.....	12,94	12,95

Constantes physiques. — d₄²⁰: 0,8513; n_D²⁰: 1,4510.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 54,056} \\ \text{trouvée: 53,79} \end{array} \right.$$

Phényl-1 méthyl-1 pentène-4 ol-1

(Méthyl-phényl γ-butényl-carbinol)



Il résulte de l'action du bromobenzènemagnésium sur l'allylacétone. Le complexe magnésien est soluble dans

l'éther. Après traitement ordinaire, on isole l'alcool bouillant à 121-123° sous 11 ^m/_m (corrigé).

Rendement: 80-85%.

C'est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur faiblement aromatique.

Il ne cristallise pas, même refroidi à —15° pendant plusieurs heures dans un mélange réfrigérant.

Il résiste à la distillation à la pression ordinaire et bout à 246-247° sous 747 ^m/_m (corr.).

Analyse. — Substance: 0,2302; CO₂: 0,6900; H₂O: 0,1882.

	Calculé	Trouvé
C %.....	81,81	81,75
H %.....	9,09	9,08

Constantes physiques. — d₄¹⁰: 0,9897; n_D²⁰: 1,5323.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 55,073} \\ \text{trouvée: 55,17} \end{array} \right.$$

Comme les résultats de l'analyse le montrent, cet alcool ne contient pas de diphenyle. Celui-ci passe, en effet, un peu plus haut (130-135° sous 11 ^m/_m).

Phényl-1 méthyl-2 hexène-5 ol-2

(Méthyl-benzyl-butényl-carbinol)

CH³



Le chlorure de benzylmagnésium, préparé suivant les indications de KLAGES et HEILMANN (1), est additionné peu à peu d'allylacétone en défaut.

La réaction n'est pas très vive.

A la rectification, on isole l'alcool à 142° sous 16 ^m/_m (corr.). Le rendement est de 85 % environ.

(1) Ber. 1904, 37, p. 1447.

Il se déshydrate très légèrement par distillation à la pression ordinaire. Refroidi à -15° , il ne cristallise pas.

Analyse. — Substance: 0,1797; CO_2 : 0,5470; H_2O : 0,1601.

	Calculé	Trouvé
C %.....	82,10	83,01
H %.....	9,47	9,89

Constantes physiques. — d_4^{15} : 0,972; n_D^{15} : 1,5270.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: } 59,69 \\ \text{trouvée: } 60,10 \end{array} \right.$$

Comme résultat d'analyse, le carbone est trop fort. Or, le composé n'est pas purifiable par distillation. Des échantillons redistillés ont toujours donné à l'analyse des résultats à très peu près semblables. La réfraction moléculaire étant bonne, il faut admettre que l'alcool est souillé d'une substance:

- 1° Passant sensiblement au même point que l'alcool;
- 2° Contenant plus de 82 % de carbone;
- 3° Ayant sensiblement la même réfraction moléculaire.

Cette substance est le dibenzyle qui se forme toujours dans la préparation des magnésiens benzylés.

Pour le dibenzyle, on calcule, en effet:

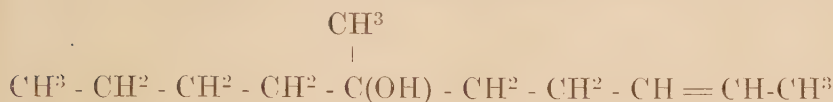
$$\begin{array}{l} \text{Rm: } 59,65 \\ \text{C \%: } 92,30 \qquad \qquad \qquad \text{H \%: } 7,69 \end{array}$$

ALCOOLS TERTIAIRES DÉRIVÉS DE LA CROTONYLACÉTONE

Par action des organomagnésiens sur l'hepténone-2-6, on obtient, d'après la technique indiquée plus haut, une série d'alcools nouveaux de formule générale:



Méthyl-5 décène-8 ol-5 (Méthyl-butyl γ -pentényl-carbinol)



L'action de la crotonylacétone sur le bromure de butyl-magnésium conduit à cet alcool avec un rendement de 80 %.

C'est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur faible mais agréable, bouillant à 101-102° sous 10,5 m/m (corr.).

Analyse. — Substance: 0,2640; CO₂: 0,7535; H₂O: 0,315.

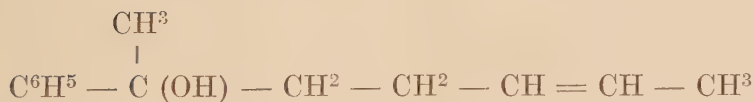
	Calculé	Trouvé
C %.....	77,64	77,84
H %.....	12,94	13,25

Constantes physiques. — d₄^{11,5}: 0,8534; n_D^{11,5}: 1,4546.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: } 54,056 \\ \text{trouvée: } 54,03 \end{array} \right.$$

Phényl-1 méthyl-1 hexène-4 ol-1

(Méthyl-phényl γ -pentényl-carbinol)



Il résulte de l'action de la crotonylacétone sur le bromobenzène-magnésium.

Rendement: 75-80 %.

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, un peu visqueux, bouillant à 137-139° sous 12,5 m/m (corr.).

Comme pour son correspondant dans la série précédente, l'analyse montre qu'il ne contient pas de diphényle.

Analyse. — Substance: 0,2504; C'O²: 0,7530; H²O: 0,2174.

	Calculé	Trouvé
C %.....	82,10	82,01
H %.....	9,47	9,64

Constantes physiques. — d₄^{11,5}: 0,972; n_D^{11,5}: 1,5271.

Rm	{ calculée: 59,69
	{ trouvée: 60,09

Phényl-1 méthyl-2 heptène-5 ol-2

(Méthyl-benzyl γ-pentényl-carbinol)



J'ai obtenu cet alcool par action de la crotonylacétone sur le bromure de benzylmagnésium. Le rendement est de 85-90 %.

Il constitue un liquide incolore, légèrement visqueux, d'odeur faible et agréable.

Il bout à 148-149° sous 11^{m/m} (corr.).

Analyse. — Substance: 0,2392; C'O²: 0,7358; H²O: 0,2090.

	Calculé	Trouvé
C %.....	82,35	83,89
H %.....	9,80	9,78

De même que le méthylbenzylbuténylcarbinol, cet alcool est souillé de dibenzyle, inséparable par distillation.

Constantes physiques. — d₄¹¹: 0,9672; n_D¹¹: 1,5258.

Rm	{ calculée: 64,31
	{ trouvée: 64,73

CHAPITRE II

ALCOOLS TERTIAIRES β -ÉTHYLÉNIQUES

J'ai étudié deux séries d'alcools β -éthyléniques : les propyl-, phényl- et benzyl-méthylallylcarbinols, les butyl-, phényl- et benzyl-méthylcrotonylcarbinols.

Ils furent obtenus par action d'une cétone et d'un bromure d'alcoyle non saturé sur le magnésium.

HISTORIQUE

Les alcools β -éthyléniques contenant le radical allyle ont d'abord été obtenus par la méthode de Saytzev : action d'une cétone et du bromure d'allyle sur le zinc.

En 1899, Ph. BARBIER révéla les aptitudes spéciales du magnésium en faisant la synthèse du diméthyl-2-6 heptène-2 ol-6 par action de l'iodure de méthyle et de la méthylhepténone naturelle sur le magnésium.

D'après SAYTZEW, le remplacement du zinc par le magnésium dans la synthèse des alcools tertiaires allylés donne de plus faibles rendements que dans la préparation des alcools saturés parce que l'action du magnésium sur les halogénures d'allyle s'accomplit d'une façon anormale.

Dans une étude sommaire de l'action du magnésium sur le bromure d'allyle, M. GRIGNARD (1) avait cru reconnaître

(1) *Thèse doctorat*, Lyon, 1901.

la formation d'un complexe $C^3H^5 \text{ MgX}$. C^3H^5X sans aptitudes réactionnelles. Il avait cependant signalé en même temps la formation du diallyle. Il n'avait pas tardé d'ailleurs à reconnaître que le diallyle était le véritable produit de la réaction et que sa production était la conséquence immédiate de la grande aptitude réactionnelle des halogénures d'allyle vis-à-vis des organo-magnésiens, propriété découverte à peu près simultanément par M. TIFFENEAU (1) et par MM. Ph. BARBIER et GRIGNARD (2).

M. Grignard n'avait pas cru nécessaire de publier une rectification de sa première interprétation. Celle-ci fut faite beaucoup plus tard par MEISENHEIMER et CASPER (3) d'une part et par STAUDINGER, KREIS et SCHILT (4) d'autre part.

Un essai d'emploi du magnésium dans la synthèse de Saytzev, sans préparation préalable du magnésien $C^3H^5 \text{ MgX}$, mais par action simultanée d'un mélange d'halogénure d'allyle et de cétone sur le magnésium échoua. ARBUSOFF (5) trouva que la réaction entre l'iodure d'allyle, l'acétophénone et le magnésium s'accomplit très violemment, et est accompagnée d'une destruction complète du produit résultant (qui va jusqu'au carbone et à l'iode).

Mais, par contre, LAVORSKY (6) obtint de très bons résultats par cette méthode et réussit à préparer ainsi une série d'alcools tertiaires éthyléniques :

diméthyl, -méthylpropyl, -méthylphényl,
-diphényl-allylcarbinols...

La technique est la suivante :

Sur du magnésium (parfaitement desséché au préalable par une solution de bromure d'allyle dans l'éther) on ajoute

(1) *C. R.* 1904, 139, p. 482.

(2) *Bull.* 1904, 31, p. 841. — *Congrès de l'A.F.A.S.* Grenoble, 1904, p. 470.

(3) *Ber.* 1921, 54, p. 2687.

(4) *Helv. ch. acta.* 1922, 5, p. 743.

(5) Arbusoff, *Journ. Soc. Ph. Ch. Russe*, 33, p. 48.

(6) Iavorsky. *Ber.* 1909, 42, p. 436.

10 à 20 cc. d'éther absolu et le mélange d'halogénure l'allyle et de cétone, goutte à goutte. La réaction s'amorce. On règle la vitesse d'addition du mélange d'après l'intensité de la réaction qui ne doit pas être trop vive pour éviter la formation de quantités importantes de diallyle. Si le complexe magnésien précipite, il est avantageux d'ajouter aussi le magnésium par portions et d'agiter le contenu du ballon.

Après traitement ordinaire, on fractionne le produit obtenu pour isoler l'alcool pur.

Les rendements sont de 50 à 60 %.

I. — PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

BROMURES D'ALLYLE ET DE CROTONYLE

Le bromure d'allyle fut préparé par éthérification de l'alcool allylique suivant la méthode de KAMM et MARVEL (1).

L'alcool allylique fut obtenu lui-même par la méthode de ces auteurs: chauffage de la glycérine avec l'acide formique.

La préparation du bromure de crotonyle a été décrite dans le chapitre premier (Matières premières).

MÉTHYL N. BUTYLCÉTONE

Cette cétone fut obtenue par action du bromure de n. butyle sur un léger excès d'acétylacétate d'éthyle monosodé, à 110-120°, pendant six heures, en autoclave, et saponification de l'éther β -cétonique obtenu au moyen de l'acide sulfurique concentré, suivant les indications de MM. BOUVEAULT et LOCQUIN (2).

La condensation s'effectue moins bien avec les bromures

(1) *Am. ch. Soc.* 1920, 42, p. 299. — Voir aussi: *Organic Syntheses*. Vol. 1.

(2) *Bull. Soc. ch.* 1904, 31, p. 1155.

qu'avec les iodures d'alcoyle, de sorte que, finalement, le rendement en cétone pure, calculé à partir du bromure de propyle, n'est que de 55 % environ.

MÉTHYLBENZYL CÉTONE

Préparation par oxydation du méthylbenzylcarbinol. — Un essai fut fait de préparer cette cétone en oxydant par le permanganate de potassium le méthylbenzylcarbinol.

Cet alcool résultait de l'action du bromure de benzylmagnésium sur le paraldéhyde ou l'éthanal.

Ce carbinol, dissous dans la benzine, était agité avec la quantité théorique de permanganate en solution aqueuse à 1 %, jusqu'à ce qu'une prise d'essai filtrée, pour la débarrasser de ses oxydes de manganèse précipités, ne soit plus colorée. Il faut environ deux heures d'agitation.

Pendant la réaction, une partie du permanganate oxyde plus loin la cétone déjà formée. Ce sel étant en quantité théorique, il reste de l'alcool inattaqué. De sorte que la cétone obtenue est souillée d'un peu de carbinol passant à peu près au même point. De plus, le rendement est mauvais.

Catalyse des acides acétique et phénylacétique sur l'oxyde manganoux. — Par contre, j'ai obtenu d'excellents résultats en utilisant la méthode catalytique de SABATIER (1) : passage de deux acides, en l'espèce les acides phénylacétique et acétique, sur Mn O à 400°.

L'oxyde manganoux est préparé facilement dans le tube à catalyse en faisant passer des vapeurs d'alcool méthylique sur du carbonate manganoux précipité, du commerce, chauffé à 400°.

L'oxyde obtenu est vert jaunâtre, très pyrophorique. Une traînée de 50 à 60 cm. suffit.

Une solution d'une molécule d'acide phénylacétique dans trois ou quatre molécules d'acide acétique est introduite

(1) C. R. 1914, 158, p. 830.

goutte à goutte dans le tube à catalyse chauffé à 400-450°. Les vapeurs sortant du tube sont condensées dans trois ballons en série refroidis dans de l'eau glacée.

Par distillation, on sépare facilement l'acétone de la phénylacétone.

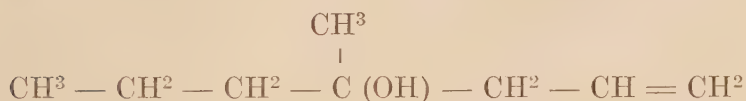
Le rendement en cétone mixte, calculé à partir de l'acide phénylacétique, est de 65-70 %.

Le résidu de la distillation, que je n'ai pas étudié, contient sans doute un peu de dibenzylcétone mêlée de goudrons.

II. — ALCOOLS TERTIAIRES β -ÉTHYLÉNIQUES

A. — SÉRIE ALLYLÉE

Méthyl-4 heptène-6 ol-4 (Allyl-méthyl-propyl-carbinol)



Cet alcool était déjà connu :

SEMLIANITZINE l'avait obtenu par action de l'iode d'allyle et du zinc sur la méthylpropylcétone (1).

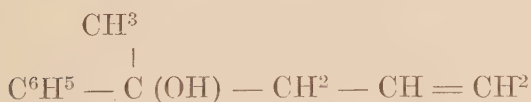
Plus tard, en 1908, LAVORSKY le préparait par action du bromure d'allyle et du magnésium sur la même cétone (2).

Je l'ai obtenu moi-même, d'après ce dernier procédé. L'alcool est un liquide incolore, mobile, à odeur peu agréable, bouillant à 159-160°.

Le rendement est de 50 % environ.

Phényl-1 méthyl-1 butène-3 ol-1

(Allyl-méthyl-phényl-carbinol)



Cet alcool avait déjà été préparé par action du bromure

(1) *Journal für pr. Chemie*, 1881, 131, p. 263.

(2) *Centr.* 1908, 2, p. 1412. — *Ber.* 1909, 42, p. 436.

d'allyle et de l'acétophénone sur le zinc (1) ou sur le magnésium (2).

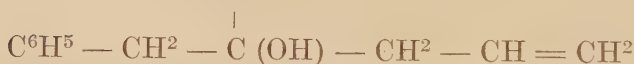
C'est ce dernier procédé que j'ai utilisé.

Ce composé bout à 104-104°5 sous 24 ^m/m, ou 217-223° à pression atmosphérique avec légère décomposition. C'est un liquide incolore, assez mobile.

Il est difficile de le séparer de l'acétophénone qui reste dans le mélange réactionnel (celle-ci bout à 202°). Par distillation, c'est presque impossible. Pour avoir un carbinol pur, j'ai fait la condensation magnésienne avec le double de la théorie en bromure d'allyle et un excès de magnésium. Toute l'acétophénone est ainsi transformée et une bonne rectification dans le vide donne un produit pur.

Phényl-1 méthyl-2 pentène-4 ol-2

(Allyl-méthyl-benzyl-carbinol)



Par action de la méthylbenzylcétone et du bromure d'allyle en solution étherée sur le magnésium, d'après un processus analogue, j'ai obtenu ce nouvel alcool.

A la distillation, on n'observe pas de palier net. Le liquide fut fractionné en différentes portions. La densité et l'indice de chacune furent déterminés. Connaissant le poids moléculaire de l'allylméthylbenzylcarbinol, il fut aisé de voir quelle portion correspondait le mieux à l'alcool.

J'ai trouvé les chiffres suivants:

Rm calculée: 55,07

Portion 114-116° sous 12 ^m /m. — Rm trouvée: 56,70			
»	116-118°	»	» 56,36
»	118-121°	»	» 56,05
»	121-124°	»	» 55,87
»	124-127°	»	» 55,69

(1) Arbusoff. *J. für pr. Chemie*, 1901, 2, p. 64.

(2) Javorsky. *Centr.* 1908, 2, p. 1412. — *Ber.* 1909, 42, p. 436.

Il ne restait plus qu'un faible résidu noir.

La portion la plus pure est donc celle passant à 124-127° sous 12 ^m/m. L'alcool est souillé d'une substance bouillant plus bas, sans doute, son hydrocarbure de déshydratation.

Ce carbinol est un liquide incolore, assez mobile. Il se décompose légèrement par distillation à pression atmosphérique.

Analyse. — Substance: 0,1967; CO²: 0,5914; H²O: 0,1656.

	Calculé	Trouvé
C %.....	81,81	81,99
H %.....	9,09	9,35

Constantes physiques. — d ₄¹²: 0,972; n _D¹²: 1,5273.

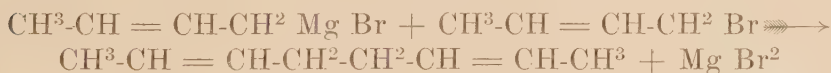
$$\text{Rm} \begin{cases} \text{calculée: } 55,07 \\ \text{trouvée: } 55,69 \end{cases}$$

B. — SÉRIE CROTONYLÉE

ACTION DU BROMURE DE CROTONYLE SUR LE MAGNÉSIUM

On a vu qu'avec les halogénures d'allyle, on ne peut obtenir le magnésien C³H⁵ Mg X.

Des observations semblables ont été faites avec d'autres éthers halogénés β-éthyléniques: le bromure de styryle (1) et le bromure de diméthylallyle (2). Il en est de même avec le bromure de crotonyle. BRAUN et SCHIRMACHER indiquent qu'en solution étherée, il réagit assez violemment sur le magnésium et donne du dicrotonyle (3):



Ces auteurs ont obtenu un rendement de 65 % en produit bouillant à 100-115° contenant très peu de brome. Après recti-

(1) Rupe et Bürgin. *Ber.* 1910, 43, p. 172.

(2) Staudinger, Kreis et Schilt. *Helv. ch. acta.* 1922, 5, p. 747.

(3) Braun et Schirmacher. *Ber.* 1923, 56, p. 538.

fication sur le sodium, ils ont obtenu l'hydrocarbure pur, bouillant à 113-114°. Or, le dicrotonyle de CHARON (1), provenant de l'action de la poudre de zinc sur le bromure de crotonyle bout à 117-119°. D'après ces auteurs, cette différence peut provenir d'un déplacement partiel de la double liaison du produit Δ 2-6 attendu.

J'ai essayé, en vain d'ailleurs, de faire du bromure de crotonylmagnésium :

Sur un atome de magnésium, on ajoute goutte à goutte une molécule de bromure de crotonyle dissoute dans l'éther. La réaction s'amorce facilement par léger chauffage. Le liquide se trouble, puis il précipite un liquide huileux, violacé, qui enrobe le Mg et gêne la réaction. Aussi est-il nécessaire bientôt d'agiter continuellement et de maintenir l'éther à l'ébullition. La moitié du magnésium environ reste inattaqué, quelle que soit la durée du contact.

Si l'on traite le produit comme un magnésien ordinaire, on peut en extraire du dicrotonyle avec un rendement de 85 %. Il bout à 113-115° (corr.) comme l'indiquent BRAUX et SCHIRMACHER.

Si l'on ajoute une cétone (méthylbutylcétone) à la solution étherée de l'organomagnésien (?) il n'y a pas de réaction visible. En fait, après traitement convenable, on peut récupérer presque toute la cétone et isoler le dicrotonyle formé. La quantité d'alcool produit est très faible ou nulle.

ACTION SIMULTANÉE DU BROMURE DE CROTONYLE ET D'UNE CÉTONE SUR LE MAGNÉSIUM, DANS L'ÉTHER

Nous avons montré (2) que le bromure de crotonyle peut réagir, comme le bromure d'allyle, en présence d'une cétone sur le magnésium, pour donner l'alcool tertiaire prévu.

Si l'on fait tomber un mélange équimoléculaire de cétone et de bromure de crotonyle (ou un petit excès de ce dernier)

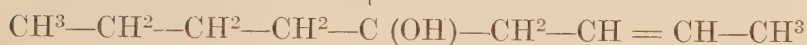
(1) Charon. *Ann. Ch. et Ph.* 1899, 37, p. 494.

(2) Grignard et Chambret. *Bull.* 1925, 37, p. 494.

sur du magnésium recouvert d'éther, il se déclare assez facilement une réaction qui va jusqu'à l'attaque presque complète du magnésium.

Après traitement habituel, on isole par distillation du dicrotonyle, de la cétone inattaquée et ensuite l'alcool attendu avec un rendement d'environ 50 %.

Méthyl-5 nonène-7 ol-5 (Crotonyl-méthyl-butyl-carbinol)



Une solution d'une molécule de méthylbutylcétone et d'une molécule de bromure de crotonyle dans leur volume d'éther est versée goutte à goutte sur un atome de Mg recouvert d'éther. La réaction démarre par simple chauffage et s'effectue ensuite très régulièrement. Quand elle est terminée, on chauffe une demi-heure à l'ébullition et abandonne une nuit. Il reste 2 à 3 gr. de Mg inattaqué. Le liquide est ensuite, comme d'habitude, versé sur la glace. La liqueur est acidulée par l'acide acétique. La couche éthérée est décantée. La solution magnésienne aqueuse est extraite une fois à l'éther. Cet éther, réuni au précédent, est neutralisé par agitation avec une solution de bicarbonate de soude, séché sur CO^3K^2 , puis chassé.

On peut isoler par distillation à pression atmosphérique :

1° Du dicrotonyle ;

2° Un peu de méthylbutylcétone qui n'a pas réagi, en quantité sensiblement correspondante au défaut de bromure de crotonyle provoqué par la formation du dicrotonyle ;

3° La distillation est alors continuée dans le vide. Le carbinol passe à 87-88° sous 17,5 ^m/m. Le rendement est de 50 %. La quantité de portions supérieures est faible.

L'alcool est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur faible, assez agréable.

Il distille à pression ordinaire, sans décomposition à 188-189° sous 745^{m/m} (corr.).

Analyse. — Substance: 0,2360; CO₂: 0,6620; H₂O: 0,2706.

	Calculé	Trouvé
C %.....	76,92	76,50
H %.....	12,82	12,74

Constantes physiques. — d₄^{10,5}: 0,8594; n_D^{10,5}: 1,4521.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 49,438} \\ \text{trouvée: 49,01} \end{array} \right.$$

Phényl-1 méthyl-1 pentène-3 ol-1

(Crotonyl-méthyl-phényl-carbinol)



Cet alcool est obtenu par action du bromure de crotonyle et de l'acétophénone sur le magnésium.

Le complexe magnésien est soluble et coloré en jaune.

Après le traitement décrit pour l'alcool précédent, on peut isoler, par distillation à pression ordinaire, du diacrotonyle et, dans le vide, un peu d'acétophénone, puis l'alcool pur, bouillant à 95-96° sous 2^{m/m}.

C'est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur faible. Il se décompose partiellement par distillation à pression atmosphérique.

Le rendement est de 50 à 60 %.

Analyse. — Substance: 0,2430; CO₂: 0,7275; H₂O: 0,2033.

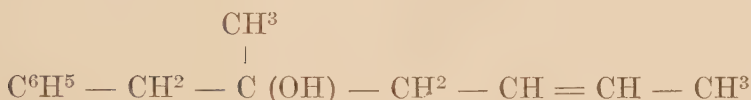
	Calculé	Trouvé
C %.....	81,81	81,65
H %.....	9,09	9,29

Constantes physiques. — d_4^{12} : 0,988; n_D^{12} : 1,5269.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 55,073} \\ \text{trouvée: 54,75} \end{array} \right.$$

Phényl-1 méthyl-2 hexène-4 ol-2

(Crotonyl-méthyl-benzyl-carbinol)



Il résulte de l'action de la phénylacétone et du bromure de crotonyle sur le magnésium.

L'alcool pur bout à 127-128° sous 10^m/m (corr.).

Je n'ai pas rencontré ici les mêmes difficultés que pour l'isolement de l'allylbenzylméthylcarbinol.

Le rendement est de 45 % à partir du bromure de crotonyle et de 60 % à partir de la méthylbenzylcétone (déduction faite de celle récupérée à la distillation).

L'alcool se présente sous forme d'un liquide incolore, d'odeur agréable, un peu visqueux. Il se décompose légèrement par distillation à pression ordinaire.

Analyse. — Substance: 0,2152; CO²: 0,6450; H²O: 0,1896.

	Calculé	Trouvé
	—	—
C %.....	82,10	81,74
H %.....	9,47	9,78

Constantes physiques. — d_4^{12} : 0,9753; n_D^{12} : 1,5246.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 59,69} \\ \text{trouvée: 59,67} \end{array} \right.$$

CHAPITRE III

ALCOOLS TERTIAIRES α -ÉTHYLÉNIQUES

L'action des organomagnésiens sur les cétones α -éthyléniques, en vue d'obtenir des alcools tertiaires, a fait l'objet d'un certain nombre de recherches. M. GRIGNARD (1) avec l'oxyde de mésityle, la méthylhepténone synthétique et la pulégone ne put obtenir que les carbures de déshydratation des alcools attendus; GRV (2) étudia les alcools dérivés de l'éthylidène-acétone et FELLEBERG (3) ceux de l'oxyde de mésityle. Ensuite, KOHLER (4) étudia l'action des organomagnésiens sur un grand nombre de cétones, éthers-sels ou nitriles α -éthyléniques.

Cependant, quoique la plupart de ces auteurs aient constaté la facile déshydratation des alcools de cette classe, ils n'ont pas remarqué de coupure cétonique.

Bien plus tard seulement, MM. GRIGNARD et DUBIEN (5) étudiant l'action des organomagnésiens sur la butylidène-acétone (cétone plus lourde que l'éthylidène-acétone ou l'oxyde de mésityle) constatèrent que le phényl-méthyl- α -pentène-carbinol se dédoublait par distillation dans le vide en acétophénone et α -pentène.

(1) *Thèse de Lyon*, 1901. — *Ann. Ch. et Ph.* 1901, 24, p. 433.

(2) *Bull.* 1908, p. 377.

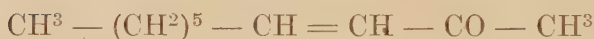
(3) *Ber.* 1904, p. 3578.

(4) *Am. Ch. J.* 1904, 31, p. 642; 1905, 33, p. 21, 153; 1907, 38, p. 511.

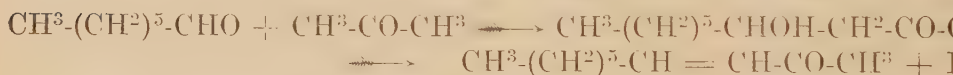
(5) *Ann. de Chimie*, 1924 (10), 2, p. 282.

Donc, si je voulais avoir quelque chance de préparer des alcools facilement dédoublables, il fallait m'adresser à des carbinols dérivant d'une cétone au moins aussi lourde que la butyldène-acétone. Il valait même mieux étudier une série d'alcools nouveaux nettement différents des précédents, donc plus condensés en carbone. J'ai donc finalement choisi ceux que pourrait me donner l'action des organo-magnésiens sur l'œnanthylidène-acétone. D'autre part, comme c'était une cétone assez difficile à préparer jusqu'à présent, j'avais ainsi une occasion de chercher à améliorer son mode de préparation.

I. — PRÉPARATION DE L'ŒNANTHYLIDÈNE-ACÉTONE



Cette cétone a été préparée par condensation de l'œnanthol et de l'acétone, sous l'influence d'une lessive de soude.



BARBIER et BOUVEAULT, en 1895 (1), étudiant la condensation de quelques aldéhydes avec l'acétone, signalaient que dans le cas de l'œnanthol, la condensation semblait ne porter que sur cet aldéhyde pour donner le di-œnanthol. Ces auteurs dissolvaient 100 gr. d'acétone et la quantité équimoléculaire d'aldéhyde dans un litre d'eau distillée et ajoutaient 50 c.c. de soude à 10 %. Le liquide s'échauffait et abandonnait une huile légère qu'ils séparaient après douze heures de contact, lavaient à l'eau acidulée et distillaient. Alors que ce procédé donnait de bons résultats avec le propanal, l'isobutanal, il ne donnait pas la cétone attendue avec l'œnanthol.

(1) *C. R.* 1895, 120, p. 1269.

Plus tard, en 1907, RUPE et HINTERLACH (1) préparèrent l'œnanthylidène-acétone (et l'isovalérylidène-acétone).

Ils mélangeaient des quantités équimoléculaires d'aldéhyde et d'acétone fraîchement distillés à leur double volume de soude à 1 %, en refroidissant. Après quelques heures de contact, ils agitaient pendant 24 heures. Il se séparait une huile qu'ils distillaient.

Ces auteurs signalent que l'œnanthylidène-acétone bout à 125-126° sous 12 ^m/_m, mais avec décomposition importante. Pour éviter ceci, ils refroidissaient le produit au-dessous de 0°, ce qui amenait sa prise en masse. En pressant ce magma entre des feuilles de papier-filtre, ils obtenaient des cristaux blancs, très beaux, fusibles à 16-17°.

Aucun rendement n'est indiqué.

Pour préparer cette cétone, j'ai utilisé avantageusement le procédé que MM. GRIGNARD et DUBIEN (2) ont employé pour la butylidène-acétone.

Leur méthode était basée sur les principes suivants :

1° Les aldéhydes se condensent sur eux-mêmes beaucoup plus vite qu'avec les cétones. L'aldéhyde sera donc ajouté peu à peu dans un grand excès d'acétone ;

2° Le catalyseur doit être énergique, mais il convient de réduire sa solubilité dans le mélange réactionnel pour limiter les phénomènes secondaires (3). On ajoutera donc une proportion convenable d'un solvant organique dans lequel le catalyseur est insoluble ou peu soluble.

Je n'ai eu qu'à remplacer, dans leur procédé, le butanal par une quantité équimoléculaire d'œnanthol pour obtenir l'œnanthylidène-acétone avec un bon rendement.

Dans un flacon de Mariotte couché sur une machine à agiter, on introduit 200 gr. d'acétone, 40 gr. d'éther ordinaire

(1) *Ber.* 1907, 40, p. 4764.

(2) *Ann. de Chimie*, 1924, (10), t. 2, p. 287.

(3) Grignard et Reif et P. Abelman. *Bull.* 1907, p. 114 ; 1910, p. 638.

et 100 cc. de soude à 12-15 %. Au-dessus du flacon se trouve une burette de Mohr fixe, terminée par un capillaire de diamètre approprié, réuni au flacon par un petit tube de caoutchouc mobile. Par la burette on fait tomber goutte à goutte en cinq à six heures, 155gr. d'œnanthol, en agitant à 110-120 secousses par minute. Avec cette vitesse d'addition, la température reste à peu près constante, entre 15 et 20°. Quand l'aldéhyde est complètement ajouté, on agite encore pendant une ou deux heures. Le liquide obtenu, coloré en jaune pâle, est ensuite décanté. La solution aqueuse sodique est agitée avec son volume d'éther. Cet éther, réuni à l'autre solution étherée, est acidifié légèrement par quelques centimètres cubes d'acide acétique à 10 %, ce qui détermine une brusque décoloration (1). On neutralise au bicarbonate de soude, lave à l'eau et sèche sur le sulfate de magnésium anhydre. On distille l'éther et l'acétone en excès au bain-marie et rectifie le résidu sous un vide de quelques millimètres.

En effet, il est difficile d'isoler cette cétone par le procédé précédemment décrit de RUPE et HINTERLACH, à cause du point de fusion assez bas de la cétone. On peut éviter le dédoublement en distillant le produit sous un très bon vide, par exemple sous 1,5-2 m/m. La cétone pure passe alors vers 100-102°. Toutefois, séparée ainsi, elle est un peu moins pure, fondant quelques degrés plus bas. Mais elle est bonne pour une condensation magnésienne.

Décanol-4 one-2 (Cétol de l'œnanthylidène-acétone)



La condensation des aldéhydes avec les cétones, en vue d'obtenir des cétones α -éthyléniques, d'abord effectuée par

(1) Phénomène déjà observé pour le diacétone-alcool (Locquin, *Ann. de Chim.* 1923, (9) 19, p. 38) et pour la butylidène-acétone (Grignard et Dubien, *Ann. de Chim.* 1924, (10) 2, p. 288.

des méthodes assez brutales, n'avait conduit jusqu'en 1899 qu'à la cétone éthylénique.

Cependant, CLAISEN (1), en 1892, avait noté que la réaction se faisait en deux phases, la première étant la formation du cétol. FRANKE et KOHN (2) isolèrent ce composé intermédiaire, à côté d'une petite portion d'isobutyli-dène-acétone, dans la condensation de l'isobutanal et de l'acétone.

Or, en appliquant au cas du butanal et de l'acétone le procédé de condensation déjà étudié par M. GRIGNARD et ses élèves, pour la préparation des aldols, MM. GRIGNARD et DUBIEN obtinrent uniquement le cétol correspondant. C'était un liquide distillable dans le vide et se déshydratant en cétone correspondante par distillation sur une trace d'iode.

Il était donc probable que j'avais dû obtenir, moi aussi, le cétol, quoique je n'eusse pu l'isoler par le processus habituel de distillation. En effet, en distillant l'éther et l'excès d'acétone du produit brut de la réaction parfaitement desséché, il se sépare de l'eau provenant, à n'en pas douter, de la déshydratation du cétol.

Mais, si l'on chasse l'éther et l'acétone du produit brut, dans le vide, sans chauffer, le cétol cristallise. On peut l'essorer. Brut, c'est un solide blanc, à odeur d'œnanthylidène-acétone fondant vers 50-55°. Si l'on concentre encore le filtrat, il cristallise un cétol de moins en moins pur, et ensuite, à cause du refroidissement produit par l'évaporation du solvant, l'œnanthylidène-acétone impure se prend elle-même en masse (fondant entre 0 et 5°).

Le cétol obtenu, après deux cristallisations dans la benzine ou dans un mélange d'éther de pétrole et d'alcool à volumes égaux, donne un produit pur.

(1) *Ber.* 1892, p. 3164.

(2) *Monatsh.* 1899, 20, p. 876.

C'est un solide blanc neigeux, inodore, en paillettes feutrées, fondant vers 70-72°.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther, peu dans la benzine à froid, beaucoup à chaud.

Fondu (sans surchauffe) et refroidi, il a l'aspect de la paraffine.

Analyse. — Substance : 0,1915 ; CO² : 0,4908 ; H²O : 0,2059.

	Calculé	Trouvé
C %.....	69,76	69,89
H %.....	11,62	11,92

Constantes physiques. — d₄⁷⁰ : 0,889 ; n_D⁷⁰ : 1,4364.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée : 49,91} \\ \text{trouvée : 50,27} \end{array} \right.$$

Ce léger excès dans la teneur en carbone doit provenir d'une trace d'œnanthylidène-acétone.

Ce cétol est très instable vis-à-vis de la chaleur, puisque, en chassant l'éther et l'acétone du produit brut, on en déshydrate la plus grande partie.

Il est d'ailleurs impossible de le distiller, même sous 2^m/_m de mercure. Il perd de l'eau, peu au-dessus de son point de fusion.

De plus, il se décompose déjà en grande partie pendant l'opération de condensation elle-même, car on obtient, en effet, beaucoup plus de cétone que de cétol. La proportion de ce dernier est d'ailleurs très variable.

Polymérisation du décanol-4 one-2. — Ce composé se polymérise à la longue. Au bout de quelques mois, son point de fusion s'est élevé vers 100-103°. Son aspect n'a pas changé. L'analyse donne toujours la même composition centésimale, mais le poids moléculaire a doublé.

Ebullioscopie dans la benzine :

PM du monomère, calculé : 172.

PM du dimère, calculé : 344.

PM » trouvé : 341.

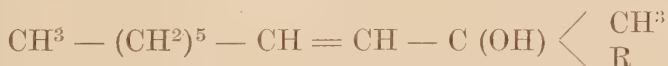
(moyenne de plusieurs essais)

D'ailleurs, j'ai obtenu quelquefois directement le cétol dimère en évaporant dans le vide le solvant du produit de la réaction, surtout si l'opération traîne un peu. Sans aucune purification, après un simple essorage, il fondait vers 90°. Par cristallisations, on arrivait au point de fusion de 100-103°.

Ce cétol dimère a le même aspect que le monomère, est un peu moins soluble que celui-ci dans les mêmes solvants et il ne distille pas dans le vide.

II. — ALCOOLS TERTIAIRES α -ÉTHYLÉNIQUES

Par réaction sur les organomagnésiens, l'œnanthylidène-acétone devait donner des alcools tertiaires α -éthyléniques de formule générale :



où R est le radical du magnésien.

Or, d'après ce que l'on sait sur la facilité de déshydratation des alcools α -éthyléniques, on devait s'attendre à de mauvais résultats.

En fait, les alcools obtenus se sont montré très instables. A la distillation dans le vide, même sous quelques millimètres de mercure, ces corps se coupent et se déshydratent. L'hydrocarbure se polymérise en partie. De sorte qu'on se trouve en présence d'un mélange de produits très difficiles à séparer.

La préparation de l'alcool s'effectue comme d'habitude :

Une molécule de cétone, dissoute dans son volume d'éther, est ajoutée goutte à goutte à une solution éthérée concentrée

bouillante d'organomagnésien (1 molécule 1/2). La réaction est assez vive. Après repos et traitement ordinaire, le produit brut est distillé sous un vide de quelques millimètres de mercure.

L'appareil distillatoire se compose d'un ballon de Würtz, au col duquel on a fait une série de pointes, comme dans une colonne Vigreux et dont la soudure latérale se rend dans un autre ballon de Würtz récepteur. Sous quelques millimètres, avec une vitesse de distillation convenable pour éviter que les mousses qui se produisent abondamment ne passent dans le récepteur, on peut isoler quelques centièmes de produit passant à peu près à point fixe.

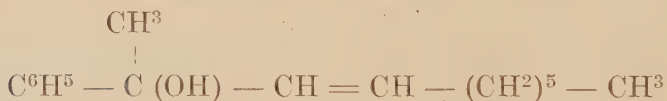
En fait, comme nous le verrons bientôt, le produit ainsi obtenu est impur. Quoiqu'il donne une bonne réfraction moléculaire, les analyses indiquent toujours un déficit en carbone. De nouveaux fractionnements l'ont perdu beaucoup de produit sans le purifier davantage.

La nature alcoolique du composé obtenu est cependant nettement mise en évidence par sa déshydratation et sa coupure par chauffage. Il absorbe le brome en solution chloroformique sans dégagement d'HBr.

Passons maintenant à la description de deux alcools ainsi obtenus :

Phényl-1 méthyl-1 octène-2 ol-1

(Méthyl-phényl α -octényl-carbinol)



Obtenu à partir de l'œnanthylidène-acétone et du bromobenzène-magnésium.

C'est un liquide jaune, visqueux, incristallisable à -15° , dont l'odeur rappelle, en plus faible, celle de l'œnanthylidène-acétone.

Il bout à 171-175° sous 3 m/m ou 201-204° sous 12 m/m (corr.).

Analyse. — Substance: 0,1952; CO²: 0,5811; H²O: 0,1927.

	Calculé	Trouvé
C %.....	82,75	81,19
H %.....	10,34	10,71

Constantes physiques. — d₄¹²: 0,942; n_D¹²: 1,5123.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 74,29} \\ \text{trouvée: 73,93} \end{array} \right.$$

Ce déficit de carbone peut provenir d'une impureté indécélable ou bien encore d'une coupure du carbinol pendant l'analyse en phényl α -octényl-cétone et méthane; réaction catalysée peut-être par le cuivre et l'oxyde de cuivre du tube à combustion. Le méthane ainsi libéré échapperait alors en grande partie à la combustion.

Phényl-1 méthyl-2 décène-3 ol-2

(Méthyl-benzyl α -octényl-carbinol)



La réaction entre le chlorure de benzylmagnésium et l'œnanthylidène-acétone conduit à ce carbinol avec des rendements très faibles. Il bout à 186-188° sous 4 m/m (corr.)

C'est un liquide jaune, visqueux, d'odeur faible, peu différente de celle du précédent.

Analyse. — Substance: 0,2072; CO²: 0,6143; H²O: 0,2033.

	Calculé	Trouvé
C %.....	82,92	80,86
H %.....	10,56	10,90

Constantes physiques. — $d_4^{20} : 0,953$; $n_D^{20} : 1,5214$.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: } 78,60 \\ \text{trouvée: } 78,16 \end{array} \right.$$

On constate, comme pour le précédent, un déficit de carbone qui doit provenir probablement des mêmes causes.

Cet alcool, ainsi que le précédent, se déshydrate par chauffage à pression ordinaire. L'eau entraîne des produits à réaction cétonique.

Chauffés en présence d'une trace d'acide sulfurique, ces carbinols se déshydratent violemment. Il se dégage du gaz sulfureux, indice d'une décomposition profonde.

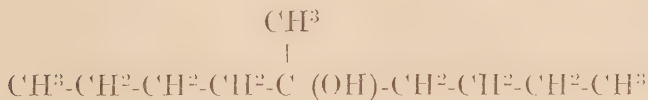
CHAPITRE IV

ALCOOLS TERTIAIRES SATURÉS

J'ai étudié aussi quelques alcools tertiaires saturés :

Le méthyldibutylcarbinol;
Le phényldiméthylcarbinol;
Le benzyldiméthylcarbinol;
L'éthylpropylbutylcarbinol.

Méthyl-5 nonanol-5 (Méthydibutylcarbinol,



On fait tomber lentement une molécule d'acétate d'éthyle pur dans trois molécules de bromure de butylmagnésium, en agitant souvent.

Après traitement ordinaire, on isole l'alcool à 87-88° sous 10 ^m/_m ou 97-98° sous 22 ^m/_m. C'est un liquide incolore, d'odeur faible, distillant sans décomposition à 196° sous 741 ^m/_m.

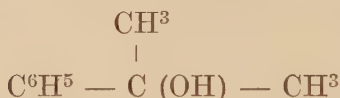
Analyse. — Substance: 0,2080; CO_2 : 0,5760; H_2O : 0,2631.

	Calculé	Trouvé
C %.....	75,94	75,52
H %.....	13,92	14,05

Constantes physiques. — d_{4}^{12} : 0,839; n_{D}^{12} : 1,4377.

Rm } calculée:: 49,90
 } trouvée: 49,40

Phényl-1 méthyl-1 éthanol-1 (Phényldiméthylcarbinol)



Cet alcool a déjà été préparé par de nombreuses méthodes:

Action de $\text{CH}_3 \text{Mg I}$ sur l'acétophénone (1), le benzoate de méthyle (2), le chlorure ou l'anhydride benzoïque (3), le benzoate d'éthyle (4), l'acide benzoïque (5), le benzoate de sodium (6).

Action de $\text{C}^6\text{H}_5 \text{Mg Br}$ sur l'acétone (7).

J'ai préparé cet alcool, avec un rendement de 80 à 85 %, en faisant tomber peu à peu une molécule d'acétone dans un peu plus d'une molécule de $\text{C}^6\text{H}_5 \text{Mg Br}$ à l'ébullition.

Il bout à 90-91° sous 10^{m/m} et fond à 23°. Or. PERKIN et MATSUBABA (4) indiquent que cet alcool, préparé par action de $\text{CH}_3 \text{Mg I}$ sur le benzoate d'éthyle, fond vers 35-37°. Mais TIFFENEAU signale que ce carbinol est toujours souillé de produits de condensation de l'acétone: phorone,

(1) Grignard. *Thèse de Lyon*, 1901. — *C. R.* 1900, 130, p. 1323. — *Ann. Ch. Ph.* 1901, (7) 24, p. 471. — Klages. *Ber.* 1900, 35, p. 2637, 3507.

(2) Grignard. *Thèse de Lyon*, 1901. — *Ann. Ch. et Ph.* 1901, (7) 24, p. 476.

(3) Tissier et Grignard. *C. R.* 1901, 132, p. 685.

(4) Perkin et Matsubaba. *J. Ch. Soc.* 1905, 87, 1, p. 671.

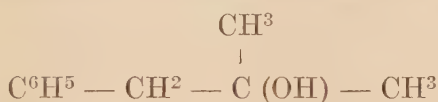
(5) Bayer et Co. *D. R. P.* 166898. *Centr.* 1906, 1, p. 719.

(6) Bayer et Co. *D. R. P.* 166899. *Centr.* 1906, 1, p. 719.

(7) Tissier et Grignard. *C. R.* 1901, 132, p. 1184. — Tiffeneau. *Ann. Ch. Ph.* 1907, (8) 10, p. 153.

isophorone... et de diphenyle, quand on le prépare par action du bromobenzénemagnésium sur l'acétone. Pour le purifier, TIFFENEAU indique de le dissoudre dans son volume d'éther de pétrole et de le maintenir dans un mélange réfrigérant, en agitant continuellement. On obtient une bouillie cristalline qu'on essore. On peut faire de nouvelles cristallisations. On obtient alors un alcool fondant vers 30°.

Phényl-1 méthyl-2 propanol-2 (Benzyl-diméthylcarbinol)

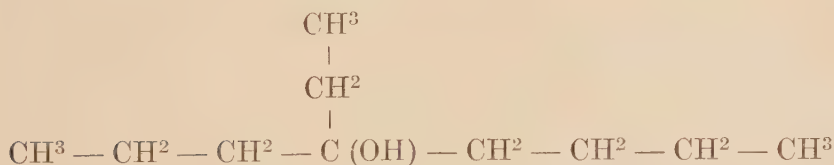


Cet alcool avait déjà été obtenu par réaction entre l'acétone et le bromure (1) ou le chlorure de benzylmagnésium (2).

J'ai pu le préparer avec un rendement de 85 % par action de l'acétone sur un léger excès (10 %) de chlorure de benzylmagnésium. Le complexe magnésien précipite en une poudre cristalline blanche.

L'alcool bout à 103-107° sous 10^m/m. C'est un liquide incolore, un peu visqueux, à odeur faible de lilas. Dans un mélange réfrigérant, il se prend en masse et fond vers 20-25°.

Ethyl-4 octanol-4 (Ethylpropylbutylcarbinol)



La préparation de cet alcool a comporté quatre phases :

- 1° Oxydation de l'alcool propylique en propanal;
- 2° Action du propanal sur le bromure de butylmagnésium, donnant le butyléthylcarbinol;

(1) Grignard. *C. R.* 1900, 130, p. 1324.

(2) Tiffeneau et Delange. *C. R.* 1903, 137, p. 575.

3° Oxydation catalytique sur l'amiante argentée de cet alcool secondaire en cétone correspondante : éthylbutylcétone ;

4° Condensation de cette cétone avec le bromure de propylmagnésium, donnant l'éthylpropylbutylcarbinol.

Propanal. — J'ai oxydé l'alcool propylique par le mélange sulfochromique.

Un ballon de 2 l. 5 à 3 l. est surmonté d'une boule à brôme et d'une colonne de Vigreux de 25 cm. de haut environ, reliée à un puissant réfrigérant à boules descendant.

325 gr. d'alcool sont introduits dans le ballon et chauffés près de l'ébullition. On fait alors tomber, en une heure, une solution de 500 gr. de bichromate de soude et 335 gr. de SO^4H^2 dans 1.100 gr. d'eau. Une réaction vive se déclare, le contenu du ballon entre en ébullition et un mélange humide de propanal et d'alcool distille. Quand toute la solution oxydante est introduite, on ajoute encore 250 gr. de SO^4H^2 et 500 gr. d'eau, en une demi-heure, ce qui dissout les sels de chrome basiques qui se sont formés. On chauffe ensuite pour distiller le reste d'alcool non attaqué.

Une série de distillations et de dessications donne le propanal pur, bouillant à 48-50°.

Le rendement est de 50 à 60 % de l'alcool oxydé. Or, on récupère environ la moitié du propanol mis en œuvre sous forme d'hydrate à 71-72 % d'alcool, bouillant à 87-88°.

320 gr. d'alcool donnent 80 à 100 gr. d'aldéhyde pur. Il reste 200 gr. d'alcool hydraté contenant encore un peu d'aldéhyde, qui peut subir une nouvelle oxydation.

Heptanol-3 (butyléthylcarbinol) (C^2H^5 — C^1HOH — C^4H^9 . —

Une molécule et demie de propanal pur, bouillant à 48-50°, dissous dans son volume d'éther, est ajouté lentement à deux molécules de bromure de butylmagnésium en solution éthérée concentrée bouillante. La réaction est violente. Il est bon d'agiter sans arrêt, à la machine.

Après le traitement connu, l'alcool est distillé. Il passe à 154-155° sous 752 ^m/_m (157-158° corrigés).

Le rendement est de 85-90 %.

Analyse. — Substance: 0,1880; CO²: 0,4970; H²O: 0,2353.

	Calculé	Trouvé
C %.....	72,41	72,10
H %.....	13,79	13,90

Constantes physiques. — d₄^{15,5}: 0,8240; n_D^{15,5}: 1,4240.

$$\text{Rm} \begin{cases} \text{calculée: 36,05} \\ \text{trouvée: 35,92} \end{cases}$$

Heptanone-3 (C²H⁵ — CO — C⁴H⁹. — DESGREZ (1) l'avait obtenue à côté de l'heptanone-2 en chauffant l'heptine-2 pendant trois heures à 325° avec cinq parties d'eau.

PONZIO DE GASPARI l'a préparée aussi par action du zinc-diéthyle sur le chlorure de valérianyle normal (2).

J'ai essayé de déshydrogéner catalytiquement l'éthylbutyl-carbinol sur le cuivre réduit (3), mais mon catalyseur fut vite empoisonné par des vapeurs d'hydrogène sulfuré provenant d'un laboratoire voisin.

Par contre, le procédé d'oxydation catalytique sur l'amiante argentée (4), catalyseur beaucoup plus robuste, m'a conduit à la cétone désirée.

Le courant d'air était produit par aspiration à la trompe et le mélange air-alcool passait sur une seule masse d'amiante argentique de 20 cm. de longueur, chauffée vers 300°. La quantité d'air introduite était un peu inférieure à la théorie et sa vitesse était de 500 c.c. environ à la minute.

Pendant la réaction, surtout si la température s'élève trop,

(1) Desgrez. *Ann. Ch. et Ph.* 1894, (7), 3, p. 235.

(2) Ponzio de Gaspari. *Gazz. Ch. Ital.* 1898, 28, II, p. 272.

(3) Sabatier et Senderens. *Ann. Ch. et Ph.* 1905, (8), 4, p. 467.

(4) Moureu et Mignonac. *Bull.* 1921, p. 29.

l'alcool se déshydrate partiellement en un carbure déjà connu, bouillant à 98-99°.

La cétone bout à 147-148° (non corrigé) et l'alcool à 154-155°. On voit qu'un grand nombre de rectifications soignées seront nécessaires pour avoir une cétone à peu près pure et qu'il s'en perdra une certaine quantité restant dans l'alcool non oxydé.

Aussi, le rendement est-il d'environ 60 % seulement en cétone bouillant à 146-149°.

Encore cette cétone est-elle souillée, bien que prise dans d'étroites limites de température, par de l'éthylbutylcarbinol, que j'ai retrouvé inaltéré après avoir condensé le mélange avec le bromure de propylmagnésium.



Ethyl-4 octanol-4 (éthylpropylbutylcarbinol) $(\text{C}^3\text{H}^7\text{-C}(\text{OH})\text{-C}^4\text{H}^9)$

— On fait tomber lentement une molécule de l'éthylbutylcétone précédente dans une molécule et demie de bromure de propylmagnésium en solution étherée concentrée et bouillante. La réaction n'est pas très vive. On chauffe ensuite une demi-heure à l'ébullition et on laisse reposer pendant une nuit.

Après décomposition par l'eau et traitement convenable, on isole l'alcool par distillation. Le rendement est de 60-70 % à partir de la quantité de cétone pure mise en œuvre.

C'est un liquide incolore, un peu visqueux, à odeur agréable, bouillant à 94-95° sous 21 ^m/_m ou à 198-200° sous 750 ^m/_m (corrigés).

Analyse. — Substance : 0,2457 ; CO² : 0,6825 ; H²O : 0,3098.

	Calculé	Trouvé
C %.....	75,95	75,76
H %.....	13,92	14,01

Constantes physiques. — d₄¹⁵ : 0,8429 ; n_D¹⁵ : 1,44065.

R_m { calculée : 49,90
trouvée : 49,47

DEUXIÈME PARTIE

Stabilité des Alcools étudiés à l'action de la chaleur

Nous avons vu précédemment que l'action de la chaleur sur les alcools peut donner lieu à deux réactions très différentes :

Soit, le plus généralement, une déshydratation de l'alcool en hydrocarbure éthylénique et eau ;

Soit, quelquefois, une coupure de la molécule en cétone et carbure saturé.

Ces deux réactions se produisent tantôt simultanément, tantôt isolément. Elles sont généralement provoquées par l'action de la chaleur seule, mais peuvent être parfois engendrées ou accélérées par l'emploi de catalyseurs spéciaux.

Pour la plupart des alcools que j'ai étudiés, ni l'une ni l'autre de ces réactions ne se produisant à la distillation dans le vide ou à pression ordinaire, il m'a fallu employer des moyens spéciaux pour obtenir à volonté l'une ou l'autre des réactions. Pour la commodité de l'exposé, j'examinerai donc séparément, d'abord la déshydratation, ensuite la coupure cétonique des alcools.

CHAPITRE PREMIER

DÉSHYDRATATION

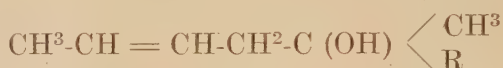
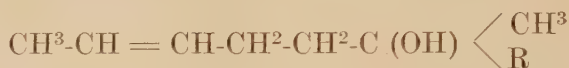
I. — STABILITÉ DES ALCOOLS A LA DÉSHYDRATATION

La plupart des alcools β - ou γ -éthyléniques étudiés supportent la distillation à pression atmosphérique sans décomposition.

Toutefois, les alcools β -éthyléniques benzylés éprouvent une très légère déshydratation. Quant aux alcools β -éthyléniques phénylés (allylméthylphénylcarbinol et surtout le crotonylméthylphénylcarbinol) ils se déshydratent partiellement.

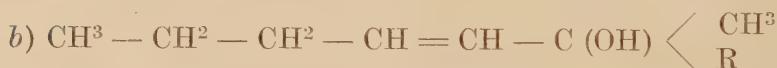
Par contre, les alcools α -éthyléniques dérivés de l'œnanthylidène-acétone possèdent une très grande instabilité. Par distillation, même sous un très bon vide, ils se déshydratent et se coupent (nous reviendrons bientôt sur ce dernier fait). Or, si nous comparons les formules générales des séries d'alcools γ - et β -éthyléniques étudiés les plus condensés en

carbone, avec celles des alcools α -éthyléniques dérivés de l'œnanthylidène-acétone



on voit que l'instabilité manifeste de ces derniers ne tient pas tant à leur condensation plus élevée en carbone, qu'à la proximité de la double liaison et du groupement fonctionnel alcoolique.

D'ailleurs, comparons encore deux séries d'alcools isomères: *a*) les alcools que j'ai obtenus à partir de l'hepténone-2-6 et *b*) les alcools préparés par MM. GRIGNARD et DUBIEN, avec la butylidène-acétone.



Ils sont isomères, seule la position de leur double liaison diffère. Or, alors que les premiers supportent la distillation à pression ordinaire, les derniers doivent être distillés sous un bon vide pour éviter leur déshydratation.

Done, à condensation égale, les alcools α -éthyléniques sont beaucoup moins stables que leurs homologues β - ou γ -éthyléniques. La question de grandeur de molécules ne vient qu'en seconde ligne.

On se souvient que, dans l'introduction, j'avais été amené aux mêmes conclusions après examen bibliographique de la question.

II. — DÉSHYDRATATION CATALYTIQUE

Pour terminer la première partie de cette étude sur la stabilité des alcools tertiaires, j'ai déshydraté la plupart des carbinols décrits précédemment et j'ai obtenu ainsi des séries nouvelles d'hydrocarbures éthylniques.

Les alcools α -éthylniques dérivés de l'œnanthylidène-acétone se décomposent très facilement par distillation. Aussi, quand on distille le produit brut de la réaction magnésienne pour isoler l'alcool, on obtient successivement la cétone de coupure, l'hydrocarbure de déshydratation et un peu du carbinol impur. Il reste une quantité considérable de produits beaucoup moins volatils dont on ne peut rien isoler. J'ai essayé d'extraire l'hydrocarbure se trouvant dans ces premières fractions, par distillation. J'ai pu séparer la majeure partie de la cétone de coupure, mais ensuite la température monte, sans palier, jusqu'au point d'ébullition de l'alcool. En rectifiant les portions passant quelque dix degrés au-dessous de l'alcool, c'est-à-dire celles qui devraient contenir le carbure, on n'obtient qu'un produit souillé de cétone et d'alcool inaltéré. Chaque distillation est d'ailleurs accompagnée de pertes considérables. J'ai tenté de me débarrasser de l'alcool restant par chauffage avec une goutte d'acide sulfurique concentré. Mais l'attaque est très profonde (dégagement de SO^2).

De plus, je n'ai jamais eu assez d'alcool pour essayer de déshydrater directement un produit déjà à peu près pur.

Quant aux autres alcools éthylniques ou saturés, ils ne se déshydratent pas ou très incomplètement par distillation. Seul un procédé énergique pouvait me donner un bon résultat.

Il n'est pas inutile de signaler quelques-unes des principales méthodes en usage dans ce cas, avant d'aborder l'examen de celle que j'ai choisie.

On peut faire un éther halogéné de l'alcool et enlever une molécule d'hydracide par les alcalis ou la pyridine.

Souvent, en essayant d'éthérifier les alcools par l'anhydride ou le chlorure d'acétyle, on obtient plus ou moins, et quelquefois uniquement, l'hydrocarbure de déshydratation de l'alcool. M. GRIGNARD (1) a constaté souvent ce phénomène sur ses carbinols tertiaires.

L'action déshydratante des organomagnésiens sur les alcools tertiaires a été étudiée par KLAGES (2). Il chauffe ceux-ci pendant quelques heures, à 100°, avec un magnésien ($\text{CH}^3 \text{Mg I}$).

La distillation de l'alcool sur le bisulfate de potassium a été employée souvent, mais la déshydratation n'est pas complète et l'hydrocarbure obtenu se résinifie en partie. FOURNIER a déshydraté ainsi ses carbinols allylés secondaires (3).

Le chauffage de l'alcool avec l'acide oxalique anhydre ou cristallisé (4) a souvent été utilisé.

L'acide métaphosphorique (5) en grand excès peut aussi conduire aux carbures.

La distillation sur une trace d'iode (6) peut également donner le même résultat, mais souvent ce métalloïde se fixe sur l'hydrocarbure et l'on recueille des produits iodés qu'il est difficile ensuite d'éliminer.

Enfin, la réaction peut s'effectuer en système gazeux : passage de vapeurs d'alcool sur l'alumine (7), l'argile, la thorie, l'oxyde bleu de tungstène, etc...

(1) Grignard. *Thèse Doctorat*, Lyon, 1901.

(2) Klages. *Ber.* 1902, 35, p. 2633.

(3) Fournier. *Bull.* 1895, (3), 13, p. 883; *Thèse Doctorat*, Paris, 1898.

(4) Cahours et Demarçay. *C. R.* 1878, 86, p. 991.

Kahlbaum. D. R. P. 66866; *Frdl.* III, p. 980; *Ber.* 1893, t. 26, vol. 4, p. 342.

Saytzev junior. *J. pr.* 1898 (2), 57, p. 38.

Zelinski. *Ber.* 1901, 34, p. 3249.

(5) Harries et Weil. *Ber.* 1904, 37, p. 845.

Grignard et Escourrou. *C. R.* 1923, 176, p. 186. — Escourrou. *Thèse d'Université*, Lyon, 1922.

(6) Hibbert. *J. Am. Ch. Soc.* 1915, p. 1748.

(7) Grigorieff. *J. Soc. Ph. Ch. Russe*, 1901, 33, p. 173. — *Bull.* 1902, (3), 26, p. 612.

Ipatiew. *Ber.* 1901, 34, p. 596; 1902, 35, p. 1047; 1903, 36, p. 1990.

Sabatier et Mailhe. *Bull.* 1907, (4). 1. p. 107, 341, 524, 733. — *C. R.* 1908, 146, p. 1376; 1909, 147, p. 16 et 106; 1909, 148, p. 1734. — *Ann. Ch. et Ph.* 1910, (8), 20, p. 289.

La plupart de nos hydrocarbures ont été préparés par déshydratation des alcools par une trace d'acide sulfurique concentré (1).

L'alcool est chauffé très doucement à l'ébullition au réfrigérant ascendant, avec une goutte d'acide sulfurique concentré. L'alcool se déshydrate très rapidement. L'eau formée rend l'ébullition tumultueuse. Après environ trente minutes de chauffage, on laisse refroidir, on sépare l'eau par décantation et on sèche sur la potasse qui neutralise l'acide sulfurique restant.

Pour les carbures à point d'ébullition relativement bas (au-dessous de 200°), il vaut mieux éliminer l'eau par distillation dès sa formation. L'acide ainsi ne se dilue pas; la réaction est plus rapide et complète. Aussi chauffera-t-on l'alcool acidifié dans un petit ballon surmonté d'une colonne.

Le séjour sur la potasse ne doit pas être trop prolongé, car il altère souvent le carbure avec brunissement.

L'hydrocarbure à peu près sec est alors distillé sur un peu de sodium. Une seule distillation suffit pour les carbures phénylés ou benzylés. Par contre, les carbures entièrement alliphatiques sont très difficiles à sécher et demandent plusieurs rectifications sur le sodium, ce qui provoque une forte résinification.

Quand l'alcool est lourd, on peut déshydrater dans le vide. L'eau s'éliminant facilement dès sa formation ne provoque pas les crépitements et brusques soubresauts observés à pression ordinaire.

J'ai essayé aussi de déshydrater le méthylbutyl γ -butényl- et le méthylisoamylbutényl-carbinol par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué (2).

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on place l'alcool et son volume d'eau additionné de deux gouttes

(1) Louis Henry. *C. R.* 1907, 144, p. 552 et 1908, 147, p. 1260.

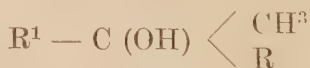
(2) W. Nikolsky et A. Saytzev. *Ber.* 1878, 11, p. 2152. — *J. für pr. Ch.* 1882, 135, p. 380. — Reformatsky. *J. für pr. Ch.* 1882, 135, p. 389.

d'acide sulfurique concentré par gramme de carbinol et l'on fait bouillir pendant plusieurs heures.

Avec le butylméthylbuténylcarbinol, après quatre heures d'ébullition, environ 20 % d'alcool est déshydraté, 70 % en vingt-cinq heures... La réaction aurait sans doute été complète en cinquante heures. Les rendements sont bons, sensiblement les mêmes qu'avec SO^4H^2 concentré, mais l'opération est trop longue. Aussi n'ai-je pas employé souvent ce procédé.

MM. GRIGNARD et ESCOURROU, puis MM. GRIGNARD et DUBIEN signalent que l'ébullition de leurs alcools avec une trace d'acide sulfurique, semble favoriser leur coupure cétonique. Je n'ai pas pu le constater pour les alcools que j'ai étudiés.

Je n'ai pas eu le temps de déterminer la constitution des hydrocarbures obtenus au moyen du procédé d'oxydation par l'ozone. Mais ils présentent souvent de fortes exaltations de réfraction moléculaire qui proviennent de la conjugaison d'une liaison éthylénique soit avec une autre, soit avec un noyau benzénique (1). La présence de cette exaltation m'a permis quelquefois, jusqu'à un certain point, de déterminer la place de la liaison éthylénique engendrée par la déshydratation de l'alcool. En effet, sur les trois positions théoriquement possibles, il n'y en a que deux (quelquefois même une seule) qui engendrent un système conjugué. Au cas où il reste deux formules possibles, ou trois (absence d'exaltation), j'ai admis que la double liaison s'était orientée comme on l'observe généralement dans des cas semblables, c'est-à-dire vers R si celui-ci est un radical aliphatique ou benzylé et vers CH^3 si cet R est un radical C^6H^5 .



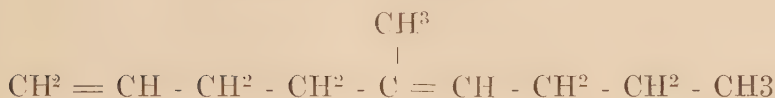
(R^1 représente le radical éthylénique de l'alcool.)

(1) Brühl. *Ber.* 1907, 40, p. 878, 1153.

III. — DESCRIPTION DES HYDROCARBURES OBTENUS

A. — HYDROCARBURES DE DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS γ -ÉTHYLÉNIQUES

Méthyl-5 nonadiène-1-5



Je l'ai obtenu par déshydratation du méthylbutyl γ -buténylecarbinol par ébullition, soit avec de l'eau acidulée par SO^+H^2 , soit avec une goutte de SO^+H^2 ou encore par passage de l'alcool sur l'alumine vers 300° .

Le produit, purifié par distillation sur le sodium, bout à $164\text{--}165^\circ$ sous 749 mm (corr.). C'est un liquide incolore, mobile.

Analyse. — Substance: 0,1780; CO^2 : 0,5674; H^2O : 0,2134.

	Calculé	Trouvé
C %.....	86,95	86,93
H %.....	13,04	13,32

Constantes physiques. — d_4^{18} : 0,778; n_D^{18} : 1,4445.

Rm	} calculée: 47,446 trouvée: 47,16

Diméthyl-2-5 nonadiène-4-8



Préparé, comme le précédent, à partir du méthylisoamyl- γ -buténylecarbinol.

Après rectification sur le sodium, on isole un liquide incolore, mobile.

Il bout à 180° sous 749 ^m/_m (corr.).

Analyse. — Substance: 0,1873; CO²: 0,5951; H²O: 0,2234.

	Calculé	Trouvé
C %.....	86,83	86,65
H %.....	13,16	13,25

Constantes physiques. — d₄¹⁸: 0,782; n_D¹⁸: 1,4470.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 52,064} \\ \text{trouvée: 51,91} \end{array} \right.$$

Phényl-2 hexadiène-1-5



Traité à l'ébullition par une goutte d'acide sulfurique, le méthylphényl γ -buténylecarbinol conduit à cet hydrocarbure, qui, rectifié sur le sodium, bout à 233-234° sous 747 ^m/_m (corr.).

C'est un liquide incolore, assez mobile.

Analyse. — Substance: 0,2398; CO²: 0,7992; H²O: 0,1990.

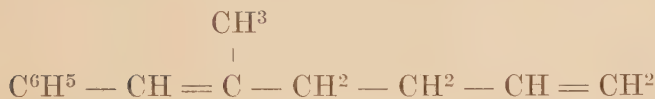
	Calculé	Trouvé
C %.....	91,13	90,89
H %.....	8,86	9,22

Constantes physiques. — d₄¹⁸: 0,928; n_D¹⁸: 1,5641.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 53,08} \\ \text{trouvée: 55,29} \end{array} \right.$$

Cette forte exaltation, provoquée par la conjugaison de la première double liaison avec le noyau, n'indique pas si celle-ci est en 1-2 ou en 2-3. La position en 1-2 est cependant la plus probable.

Phényl-1 méthyl-2 hexadiène-1-5



Le méthylbenzylbuténylcarbinol, par ébullition avec une goutte d'acide sulfurique, donne ce carbure qui, après rectification sur le sodium, est un liquide incolore, assez mobile, bouillant à 246-249° sous 745^{m/m} (corr.).

Analyse. — Substance: 0,2337; CO²: 0,7767; H²O: 0,2023.

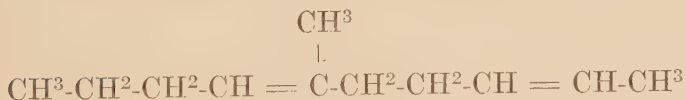
	Calculé	Trouvé
C %.....	90,69	90,64
H %.....	9,30	9,61

Constantes physiques. — d₄¹³: 0,913; n_D¹³: 1,5412.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 57,70} \\ \text{trouvée: 59,21} \end{array} \right.$$

Cette forte exaltation de la réfraction moléculaire (1,51) milite en faveur de deux doubles liaisons en position conjuguée. La double liaison autour du carbone 2 est donc orientée en 1-2: seulement dans cette position, elle est conjuguée du noyau benzénique.

Méthyl-5 décadiène-4-8



Une trace d'acide sulfurique déshydrate rapidement, à l'ébullition, le butylméthyldécénol et l'hydrocarbure obtenu, rectifié plusieurs fois sur le sodium, bout à 184-186° sous 753^{m/m} (corr.). C'est un liquide incolore, mobile.

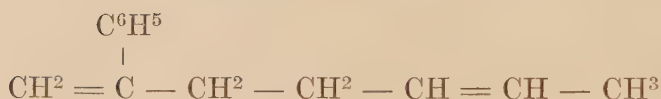
Analyse. — Substance : 0,1365 ; CO² : 0,4347 ; H²O : 0,1652.

	Calculé	Trouvé
C %.....	86,84	86,85
H %.....	13,15	13,44

Constantes physiques. — d₄¹⁴ : 0,796 ; n_D¹⁴ : 1,4534.

Rm	{	calculée : 52,06
	{	trouvée : 51,66

Phényl-2 heptadiène-1-5



On obtient cet hydrocarbure par déshydratation du phénylméthyl γ-penténylcarbinol.

Il bout à 248-249° sous 748^{m/m} (corr.). C'est un liquide incolore, assez mobile.

Analyse. — Substance : 0,1693 ; CO² : 0,5611 ; H²O : 0,1457.

	Calculé	Trouvé
C %.....	90,69	90,39
H %.....	9,30	9,56

Constantes physiques. — d₄¹³ : 0,919 ; n_D¹³ : 1,5509.

Rm	{	calculée : 57,70
	{	trouvée : 59,70

Cette forte exaltation (2) montre qu'une des deux doubles liaisons est en 1-2 ou en 2-3, elle est alors conjuguée du noyau benzénique. La position en 1-2 est la plus probable.

Phényl-1 méthyl-2 heptadiène-1-5



La déshydratation du méthylbenzylpenténylcarbinol fournit ce carbure qui, rectifié sur un peu de sodium, bout à 263-265° (corr.) et constitue un liquide incolore, assez mobile.

Analyse. — Substance: 0,2022; CO²: 0,6704; H²O: 0,1777.

	Calculé	Trouvé
	—	—
C %.....	90,32	90,42
H %.....	9,67	9,76

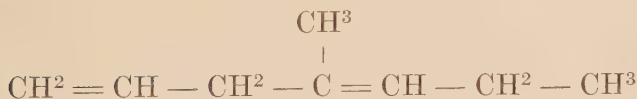
Constantes physiques. — d₄¹⁵: 0,920; n_D¹⁵: 1,5372.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 62,315} \\ \text{trouvée: 63,15} \end{array} \right.$$

La première double liaison ne peut se trouver qu'en 1-2.

**B. — HYDROCARBURES DE DÉSHYDRATATION
DES ALCOOLS β-ÉTHYLÉNIQUES**

Méthyl-4 heptadiène-1-4



L'emploi du bisulfate de potassium s'est montré mauvais pour déshydrater le méthylpropylallylcarbinol. Il vaut mieux déshydrater catalytiquement sur l'alumine à 300° ou distiller deux fois l'alcool lentement sur quelques gouttes de SO⁴H² concentré.

L'hydrocarbure obtenu, rectifié plusieurs fois sur le

sodium, est un liquide incolore, mobile. Son odeur rappelle un peu celle de l'essence de pétrole.

Son point d'ébullition corrigé est de 122-125° sous 745 ^m/_m.

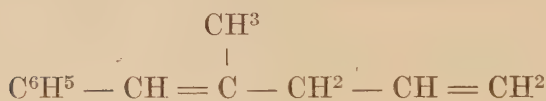
Analyse. — Substance: 0,1380; CO²: 0,440; H²O: 0,1608.

	Calculé	Trouvé
C %.....	87,27	86,95
H %.....	12,72	13,02

Constantes physiques. — d₄¹⁵: 0,753; n_D¹⁵: 1,4425.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 38,21} \\ \text{trouvée: 38,68} \end{array} \right.$$

Phényl-1 méthyl-2 pentadiène-1-4



Déshydraté par une trace d'acide sulfurique, le méthylbenzylallylcarbinol fournit un hydrocarbure bouillant à 231-233° sous 743 ^m/_m (corr.).

C'est un liquide incolore, assez mobile.

Analyse. — Substance: 0,1506; CO²: 0,5005; H²O: 0,1222.

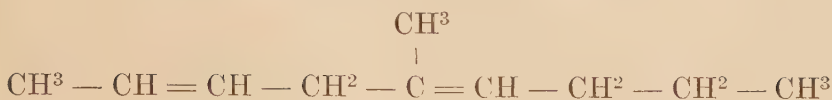
	Calculé	Trouvé
C %.....	91,13	90,63
H %.....	8,86	9,01

Constantes physiques. — d₄¹³: 0,938; n_D¹³: 1,5698.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 53,08} \\ \text{trouvée: 55,26} \end{array} \right.$$

L'exaltation montre que la première double liaison ne peut être qu'en 1-2 ou en 2-3.

Méthyl-5 nonadiène-2-5



Si l'on distille le méthylbutylerotonylcarbinol sur quelques gouttes de SO^4H^2 , il se déshydrate complètement. L'hydrocarbure obtenu est séché rapidement sur la potasse et rectifié sur un peu de sodium.

C'est un liquide incolore, mobile, bouillant à $156-157^\circ$ sous $750^{\text{m/m}}$ (corr.).

Le séjour sur le sodium ou même sur la potasse amène son brunissement et sa résinification.

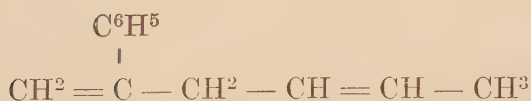
Analyse. — Substance: 0,1815; CO^2 : 0,5764; H^2O : 0,2174.

	Calculé	Trouvé
C %.....	86,95	86,61
H %.....	13,04	13,31

Constantes physiques. — d_4^{15} : 0,775; n_D^{15} : 1,4446.

Rm	calculée: 47,446
	trouvée: 47,35

Phényl-2 hexadiène-1-4



J'ai préparé ce carbure par déshydratation, à l'aide de SO^4H^2 concentré, du phénylméthylrotonylcarbinol.

C'est un liquide incolore, assez mobile, bouillant à $213-214^\circ$ sous $750^{\text{m/m}}$ (corr.).

Analyse. — Substance: 0,1867; CO²: 0,6228; H²O: 0,1541.

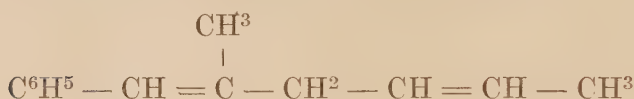
	Calculé	Trouvé
C %.....	91,13	90,97
H %.....	8,86	9,17

Constantes physiques. — d₄^{12,5}: 0,920; n_D^{12,5}: 1,5426.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 53,08} \\ \text{trouvée: 54,11} \end{array} \right.$$

Cette exaltation montre que la première double liaison est en 1-2 ou en 2-3. Elle est probablement en 1-2.

Phényl-1 méthyl-2 hexadiène-1-4



Par ébullition pendant demi-heure avec une goutte de SO⁴H² concentré, le benzylméthylcrotonylcarbinol donne cet hydrocarbure. Il se présente sous forme d'un liquide incolore, assez mobile, bouillant à 232-234° sous 745 m/m (corr.).

Analyse. — Substance: 0,2325; CO²: 0,7708; H²O: 0,1966.

	Calculé	Trouvé
C %.....	90,69	90,42
H %.....	9,30	9,39

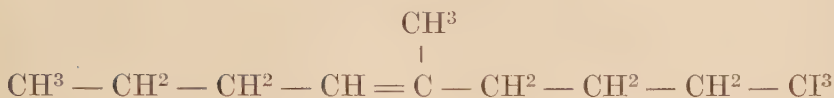
Constantes physiques. — d₄^{13,5}: 0,9267; n_D^{13,5}: 1,55127.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 57,70} \\ \text{trouvée: 59,24} \end{array} \right.$$

L'exaltation montre que la double liaison peut être en 1-2 ou en 2-3. La première position est la plus probable.

C. HYDROCARBURE MONOÉTHYLÉNIQUE

Méthyl-5 nonène-4



Par ébullition au réfrigérant ascendant avec une trace de SO^3H^2 concentré ou passage sur l'alumine vers 300° , le méthyldibutylcarbinol se déshydrate et donne sans doute le méthyl-5 nonène-4.

C'est un liquide incolore, mobile. Après rectification sur le sodium, il bout à $171-172^\circ$ sous $742^{\text{ mm}}$ (corr.).

Analyse. — Substance: 0,1440; CO^2 : 0,4434; H^2O : 0,1894.

	Calculé	Trouvé
C %.....	85,71	85,25
H %.....	14,28	14,61

Constantes physiques. — d_4^{12} : 0,7625; n_D^{12} : 1,4336.

Rm	calculée: 47,913
	trouvée: 47,77

CHAPITRE II

COUPURE CÉTONIQUE

I. — PAR DISTILLATION

Comme il a été indiqué dans l'historique, certains alcools tertiaires se coupent en donnant une cétone et un hydrocarbure par distillation, soit à pression ordinaire, soit dans le vide.

Nos alcools β - ou γ -éthyléniques ont montré en général une très grande stabilité vis-à-vis de ces traitements qu'ils subissent sans déshydratation bien sensible ni coupure.

Mais par ébullition pendant plusieurs heures, à pression ordinaire, suivie de distillation, quelques-uns ont donné dans les premières gouttes de distillat, des traces de cétones. Dans ce mélange, je n'ai pu déceler la cétone que par la réaction de LEGAL (1). Il m'a été impossible, sauf dans deux cas, d'obtenir des semicarbazones, car la cétone est diluée dans plusieurs fois son poids de carbure.

On voit que dans de telles conditions, on ne peut rien indiquer de bien précis.

Il semble cependant que :

1° Pour les alcools tertiaires γ -éthyléniques, les dérivés butylés, isoamylés et benzylés se sont coupés. Quant aux dérivés phénylés, ils semblent seulement se déshydrater ;

(1) Legal. *Jahresb. üb. d. Fortschritte d. Ch.* 1883, p. 1648.

Béla von Bitto. *Lieb. Ann.* 1892, 267, p. 372.

2° Les alcools propylés ou butylés β -éthyléniques ne se coupent pas. Les dérivés benzylés donnent des traces de cétones.

Avec l'allyl- et le crotonyl-méthyl-phényl-carbinol, la coupure est plus importante et fournit de l'acétophénone (semi-carbazone fusible à 200-202°).

Pour les alcools α -éthyléniques, les résultats furent plus nets :

Le méthyl-phényl α -octène-carbinol, distillé, même sous un très bon vide, donne de l'acétophénone cristallisable (semi-carbazone fusible à 200-202°).

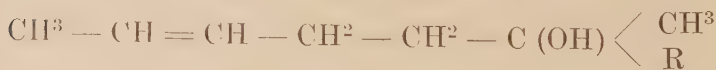
Le méthyl-benzyl α -octène-carbinol donne, dans les mêmes conditions, mais moins nettement, de l'œnanthylidène-acétone.

Distillés à pression atmosphérique, ces alcools se déshydratent. Leur coupure, plus faible que dans le vide, est beaucoup plus complexe.

Quant aux alcools saturés, la distillation les laisse inaltérés ou les déshydrate simplement.

Conclusions. — Les alcools que j'ai étudiés, en général (sauf les alcools α -éthyléniques, bien entendu), sont très résistants, aussi bien à la déshydratation qu'au dédoublement cétonique.

Or, comparons les formules des alcools de MM. GRIGNARD et ESCOURROU, obtenus à partir de la méthylhepténone, et de ceux que j'ai préparés avec la crotonylacétone ou l'allyl-acétone :



La double liaison est à la même place (en γ) et ils ne diffèrent que par les CH^3 terminaux.

Or, les premiers se coupent nettement, et ceux des deux dernières séries, très mal.

La forme de la chaîne éthylénique a donc ici une très grande influence et une petite différence de structure de celle-ci peut faire naître ou supprimer ce phénomène.

Dans le cas d'alcools α -éthyléniques, le dédoublement des alcools phénylés est plus général et apparaît dès que la chaîne éthylénique est assez longue.

Toutefois, on peut formuler une conclusion très nette : *La coupure à la distillation n'est pas un phénomène général pour les alcools tertiaires éthyléniques.* C'est sans doute pourquoi en dehors de cas spéciaux, on l'a observé assez rarement jusqu'ici.

II. — ESSAIS DE CATALYSER LE DÉDOUBLEMENT CÉTONIQUE

Ayant observé qu'un alcool saturé, le dibutylméthylecarbinol par passage sur Al_2O_3 à 300° donnait, à côté de l'hydrocarbure de déshydratation attendu, un peu de cétone de coupure (visible à la réaction de LEGAL seulement), j'avais pensé que des alcools éthyléniques, par le même traitement, pourraient fournir une quantité appréciable de cétone. Il n'en fut rien. Par passage entre 300 et 500° sur l'alumine, les butyl-, isoamyl- et benzyl-méthyl γ -buténylecarbinols et le méthylphénylallylcarbinol se dédoublèrent bien un peu, mais pas dans une proportion plus forte que par ébullition prolongée à reflux. Quant aux méthylpropylallylcarbinol et méthylphényl-buténylecarbinol, ils se sont seulement déshydratés.

On sait que l'oxyde manganoux et la magnésie catalysent la déshydrogénation des alcools primaires et secondaires (1).

(1) Sabatier et Mailhe. *Ann. Ch. et Ph.* 1910, (8), 20, p. 313 et 340.

mais déshydratent les tertiaires. Je les essayai tout de même. J'eus des résultats en tous points semblables à ceux obtenus avec l'alumine.

On a vu dans l'historique, que les dialcoyléthynylcarbinols (1), distillés sur la potasse solide, régénèrent l'acétylène et la cétone initiale, réaction inverse de leur mode de formation. Le même traitement, appliqué à quelques-uns de mes alcools, les a laissés inaltérés.

La distillation des carbinols que j'ai étudiés, avec une trace d'acide sulfurique, à pression ordinaire ou dans le vide, m'a toujours conduit à une déshydratation sans coupure, alors qu'elle semble favoriser le dédoublement cétonique des alcools tertiaires dérivés de la méthylhepténone (2) ou de la butylidène-acétone (3).

III. — COUPURE CÉTONIQUE PAR CHAUFFAGE A HAUTE TEMPÉRATURE

Tandis que le dédoublement de mes alcools s'effectuait mal par toutes les méthodes précitées, j'ai pu les couper presque entièrement en les faisant passer dans un tube de verre, sans catalyseur, vers 600°. La déshydratation est généralement faible.

Mais ici, un court historique est nécessaire. La réaction ressemble à une pyrogénéation et il convient de signaler les transformations que subissent les différents alcools chauffés à haute température.

HISTORIQUE DE LA PYROGÉNATION DES ALCOOKS

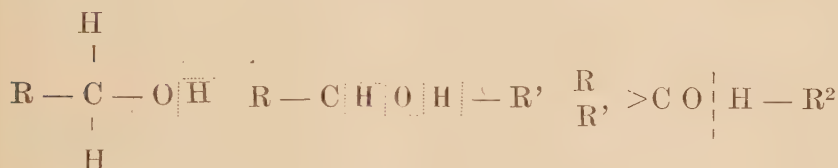
On ne s'étonnera pas de trouver ici l'étude des alcools primaires et secondaires. A haute température, ceux-ci

(1) Sung. *Thèse d'Etat*, Lyon. 1923.

(2) Escourrou. *Thèse d'Université*, Lyon. 1922.

(3) Dubien. *Thèse d'Université*, Lyon. 1923.

perdent de l'hydrogène donnant un aldéhyde ou une cétone, et le fait présente une assez grande ressemblance avec un dédoublement d'alcool tertiaire.



Au lieu d'une molécule de carbure, c'est une molécule d'hydrogène qui se sépare.

Les transformations que les *alcools primaires* subissent, par pyrogénéation, sont connues depuis longtemps. BERTHELOT, en 1851 (1), indique que des vapeurs d'alcool éthylique passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif donnent de l'éthylène, de l'éthanal, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du méthane, etc.. Les alcools méthylique, propylique, butylique donnent des résultats semblables.

En somme, il se produit ici deux réactions simultanées :

Déshydratation $\Rightarrow$ carbure + eau.

Déshydrogénation $\Rightarrow$ aldéhyde + hydrogène.

Mais la réaction se complique par le fait que les hydrocarbures et surtout les aldéhydes résistent mal à une telle action calorifique.

En effet, tandis que les alcools primaires sont très stables (l'alcool méthylique se décompose vers 900°, l'alcool éthylique vers 820-850°), les aldéhydes produits sont rapidement décomposés à ces températures. BOHNE et SMITH (2) indiquent que le formol se décompose très vite à plus de 500° en CO et H². L'éthanal se dédouble déjà à 400° et très vite à 600°.

(1) Berthelot. *Ann. Ch. et Ph.* 1851, (3), 33, p. 295.

(2) Bohne et Smith. *J. of. Ch. Soc.* 1905, 87 (II), p. 910. — Voir aussi Mlle E. Peytral. *C. R.* 1917, 165, p. 703; *Bull.* 1920, (4), 27, p. 34; 1921, (4), 29, p. 39; 1921, (4), 31, p. 113.

La majeure partie ou même tout l'aldéhyde sera donc décomposé dès sa formation.

Les *alcools secondaires* donnent aussi les mêmes réactions, mais dans ce cas il se formera des cétones au lieu d'aldéhydes, produits beaucoup plus stables, qui résisteront mieux à l'action calorifique.

Des vapeurs d'alcool isopropylique passant dans un tube de verre chauffé à 840-850° se scindent en propylène et eau, acétone et hydrogène. L'acétone elle-même se dédouble en grande partie en CH_4 et CO (1).

Par passage dans un tube au rouge, le méthylisobutylcarbinol donne 30 à 40 % de méthylisobutylcétone, peu de carbure non saturé, de l'eau et 8 % de carbone (2).

Mais, heureusement, l'emploi de catalyseurs a permis de diriger l'action calorifique soit vers la déshydratation, soit vers la déshydrogénation et d'obtenir à volonté l'hydrocarbure éthylénique ou l'aldéhyde (ou cétone) correspondant à l'alcool. Je signalerai, entr'autres, les travaux d'IPATIEW (3), NEF (4), LEMOINE (5), LEFEBVRE (6)... Mais ce sont surtout les remarquables travaux de MM. SABATIER, SENDE-RENS et MAILHE qui ont permis de résoudre la question (7). La réaction s'effectue à plus basse température, dans une zone où les réactions secondaires sont en grande partie évitées. Cependant, les catalyseurs de déshydratation (Cu, Ni divisés, oxydes métalliques) sont capables, à plus haute température, de catalyser le dédoublement des aldéhydes ou cétones produits en CO et hydrocarbures. Mais on dispose

(1) Ipatiew. *Ber.* 35, 1902, p. 1056.

(2) Ipatiew. *Ber.* 34, 1901, p. 599.

(3) *Ber.* 34, 1901, p. 596, 3575; 35, p. 1047; 36, p. 1903; 37, 1904, p. 2967; 40, 1907, p. 1827.

(4) *Lieb. Ann.* 1901, 318, p. 137 à 230; 1904, 335, p. 208, etc.

(5) *C. R.* 1908, 146, p. 1362.

(6) *C. R.* 1901, 132, p. 1222.

(7) Voir: la Catalyse en Chimie organique. P. Sabatier, p. 249 et 267.

généralement d'un intervalle de température suffisant pour éviter ce dédoublement (1).

Quant aux *alcools tertiaires saturés*, par chauffage à haute température, on n'a obtenu jusqu'à présent, à ma connaissance, qu'une déshydratation (avec ou sans catalyseurs).

Le triméthylecarbinol se déshydrate sur le graphite à 500° ou sur la ponce à 500-600 ° (2).

L'alcool amylique tertiaire, à 600-700° (3), ne subit aucune attaque appréciable. A 750-800°, il donne un hydrocarbure éthylénique.

Cependant, j'ai pu obtenir de la méthylbutylcétone en chauffant à 600° le méthyldibutylcarbinol.

PARTIE PRATIQUE

En faisant passer mes alcools dans un tube de verre chauffé à 550-700°, j'ai constaté une coupure presque totale accompagnée d'une déshydratation généralement faible.

Le dispositif employé était le suivant :

Un tube de verre vert de 1 cm. de diamètre et de 70 cm. de long est chauffé dans un four à gaz. L'alcool, contenu dans une boule à brôme, coule lentement dans un tube de verre qui pénètre dans la partie chaude du tube et débouche sur un tampon de laine de verre, à un endroit chauffé vers 500-600°. Le liquide se vaporise donc très rapidement à cet endroit, les vapeurs arrivent très vite vers 600° et parcourent toute la partie chaude du tube. L'extrémité recourbée de celui-ci conduit les produits de la réaction dans deux ballons condenseurs en série placés dans l'eau glacée ou un mélange réfrigérant, suivant les cas.

La température est prise à l'aide d'une pince thermoélectrique.

(1) Sabatier et Senderens. *Ann. Ch. et Ph.* 1905, (8), 4, p. 474. — Padoa et Ponti. *Lincei*. 1906, (2), 15, p. 610. — Sabatier et Mailhe. *Ann. Ch. et Ph.* 1910, (8), 20, p. 289. — Mailhe. *Le Caoutchouc et la Gutta-Percha*. N° 258, 15 août 1925, p. 12785.

(2) Nef. *Lieb. Ann.* 1901, 318, p. 210. — Ipatiew. *Ber.* 1902, 35, p. 1058.

(3) Ipatiew. *Ber.* 1901, 34, p. 598.

La vitesse d'introduction de l'alcool est de 20 à 25 gr. à l'heure.

Au début, j'ai employé le tube-laboratoire entièrement vide. Il fallait alors une température de 650-700°. Les produits charbonnaient et, du tube, sortait un liquide noir accompagné de fumées blanches. La majeure partie du produit de coupure était brûlée. Les rendements étaient généralement faibles.

J'ai alors essayé de faciliter les échanges de température à l'intérieur du tube, en le remplissant de brique pilée ou de ponce. Le cours de la réaction change complètement. On obtient à peu près uniquement les hydrocarbures de déshydratation de l'alcool.

Mais l'emploi de la laine de verre, emplissant tout le tube, s'est montré excellent. Les produits recueillis sont simplement colorés en jaune. Il n'y a plus de fumées blanches, les rendements sont meilleurs.

La température optimum est de 550-650°. Elle varie d'ailleurs légèrement suivant les alcools.

Par exemple, le phényl-méthyl γ -butényl-carbinol ne se coupe pas à 400-450°. A 550°, la réaction est lente. A 600°, elle est rapide. Plus haut (700-750°), les produits de coupure se dissocient à leur tour.

Coupure dans le vide. — Les cétones obtenues sont en général facilement condensables dans un mélange réfrigérant, quoique le plus souvent diluées dans un hydrocarbure gazeux. Aussi, quand les cétones sont assez lourdes, peut-on faire la coupure dans le vide. L'emploi de celui-ci a en effet plusieurs avantages :

1° Abaissement de la température du dédoublement (400-500°), d'où résinification et dissociation moindre des cétones ;

2° Volatilisation plus rapide des alcools, ce qui diminue la période de préchauffage pendant laquelle, comme on l'a vu, les alcools peuvent se déshydrater ;

3° Volume plus grand des vapeurs d'alcools : meilleur échange de température;

4° Les produits de dédoublement séjournent moins dans le tube, d'où pyrogénéation moindre.

Dans le tableau qui suit, j'indique pour chaque alcool essayé, la cétone qu'il a fournie et le rendement. Celui-ci n'est que très approximatif. La quantité d'alcool traitée, la plupart du temps 10 à 15 gr., ne permet pas des rectifications soignées. De plus, il s'est peut-être formé de petites quantités d'autres cétones, mais je n'ai pu les apercevoir, pour les mêmes raisons.

La température d'une opération à pression ordinaire a toujours été de 600° environ.

Alcools γ -éthyléniques

Méthyl-butyl γ -butényl-carbinol $\rightleftharpoons$ allylacétone (semicarbazone fusible à 100-102°). Rendement : 20 à 30 %.

Méthyl-benzyl-butényl-carbinol $\rightleftharpoons$ allylacétone. Rendement : 50 à 60 %.

Méthyl-phényl-butényl-carbinol $\rightleftharpoons$ acétophénone. Rendement : 50 %. La déshydratation est assez notable. De plus, il se forme peut-être un peu d'allylacétone.

Méthyl-butyl γ -pentényl-carbinol $\rightleftharpoons$ crotonylacétone. Rendement : 50 %.

Méthyl-benzyl-pentényl-carbinol $\rightleftharpoons$ crotonylacétone. Rendement : 50 à 60 %.

Méthyl-phényl-pentényl-carbinol $\rightleftharpoons$ acétophénone. Rendement : 50 à 60 % avec peut-être un peu de crotonylacétone. La déshydratation est assez forte.

Alcools β -éthyléniques

Allyl-méthyl-propyl-carbinol $\rightleftharpoons$ 50 % de méthylpropylcétone (semicarbazone fusible à 108-110°). A 500° sous 160 mm, rendement 60-65 %.

Allyl-méthyl-benzyl-carbinol $\longrightarrow$ phénylacétone (semicarbazone fusible à 197°). A pression ordinaire, toujours à 600°, rendement 60 %. A 400-450° sous 30 ^m/_m, rendement de 90 %.

Allyl-méthyl-phényl-carbinol $\longrightarrow$ 80 % d'acétophénone.

Crotonyl-méthyl-butyl-carbinol $\longrightarrow$ 30 % de méthylbutylcétone dont la semicarbazone fond à 125°.

Crotonyl-méthyl-benzyl-carbinol $\longrightarrow$ méthylbenzylcétone (semicarbazone fusible à 197°). A 600° sous 760 ^m/_m, rendement de 60-65 %; à 400° sous 30 ^m/_m, rendement de 90 %.

Crotonyl-méthyl-phényl-carbinol $\longrightarrow$ 80 % d'acétophénone.

Alcools saturés

Le phénomène de coupure n'est pas spécial aux alcools éthyléniques, les carbinols saturés se comportent de même :

Méthyl-dibutyl-carbinol $\longrightarrow$ 30 % de méthylbutylcétone.

Diméthyl-phényl-carbinol $\longrightarrow$ 80 % d'acétophénone cristallisable.

Diméthyl-benzyl-carbinol $\longrightarrow$ 60 % d'un mélange de diméthylcétone et de toluène.

Jusqu'à présent, tous les alcools étudiés avaient le groupement méthyle attaché au carbone fonctionnel.

On pourrait croire que la réaction est spéciale aux alcools méthylés. Il n'en est rien : l'éthylpropylbutylcarbinol la subit aussi. De l'examen du produit de la réaction (distillation, semicarbazones), il semble résulter qu'il s'est formé plusieurs cétones. Les faibles quantités de produit obtenu ne me permettent pas de dire sûrement lesquelles.

Je n'ai pu faire subir ce traitement aux alcools α -éthyléniques dérivés de l'énanthylidène-acétone. J'en avais trop peu.

Deux échantillons d'*alcools α -éthyléniques* (préparés par MM. GRIGNARD et DUBIEN à partir de la butylidène-acétone), le propyl- et l'isobutyl α -pentènecarbinol, à 500° sous 180 ^m/_m, se coupent et semblent donner de la butylidène-

acétone. La déshydratation est très forte. Ces auteurs n'avaient pu dédoubler ces alcools par ébullition dans le vide ou à pression ordinaire.

Ce procédé de coupure des alcools tertiaires est donc très général.

Il est d'ailleurs curieux que des alcools tertiaires ne se déshydratent pas à une telle température. Par exemple, le diméthylphénylcarbinol bout à 215-220° à pression ordinaire, avec décomposition légère, et se déshydrate facilement par distillation en grandes quantités à pression atmosphériques (1). Cependant, à 600°, cet alcool m'a donné 80 % d'acétophénone.

Quant à la plupart des autres (méthylpropylallylcarbinol, méthylbutylcrotonylcarbinol, méthylbutylbuténylcarbinol...), quand on les soumet à des températures croissant depuis leur point d'ébullition jusqu'à 800°, on les voit d'abord résister, puis se déshydrater de plus en plus, ensuite la coupure cétonique apparaît, augmente et l'emporte sur la déshydratation (vers 600°). Plus haut encore, l'action calorifique décompose de plus en plus les produits obtenus.

L'examen des résultats exposés plus haut va nous permettre de déduire quels sont les radicaux qui possèdent les plus puissantes « capacités affinitaires ». Ce seront les groupements qui, les plus fortement liés au carbone fonctionnel, resteront avec lui dans la cétone de coupure.

Quand un alcool possède un groupement phénylé ou méthylé, on obtient toujours une cétone en $\text{— CO — C}^6\text{H}_5$ ou — CO — CH_3 . Quand il possède deux CH_3 , on obtient l'acétone ordinaire (diméthylbenzylcarbinol) sauf si le troisième radical est un phényle (diméthylphénylcarbinol); on obtient alors l'acétophénone. *Le groupement phényle possède donc la plus forte capacité affinitaire, ensuite vient le groupe méthyle.*

(1) Tiffeneau. *Ann. Ch. et Ph.* 1907, (8), 10, p. 153.

Les alcools γ -éthyléniques (non phénylés) donnent une cétone γ -non saturée, tandis que les carbinols β -éthyléniques donnent une cétone saturée. *Donc, un radical γ -éthylénique est plus fort qu'un groupement gras (sauf CH_3) ou benzylé. Ces derniers sont eux-mêmes plus solidement liés au C alcoolique qu'une chaîne β -éthylénique.*

Cette classification permet aussi, dans une certaine mesure, de prévoir la cétone qui se formera dans le dédoublement d'un alcool. Inversement, quand on voudra préparer une cétone par ce procédé, on pourra choisir, à priori, l'alcool convenable.

CONCLUSIONS

1° La plupart des alcools β - ou γ -éthyléniques étudiés ont montré une stabilité très grande envers l'action de la chaleur, résistant à la distillation à pression ordinaire, sans déshydratation ou coupure bien sensible. Ils sont comparables, à cet égard, à des alcools saturés.

Par contre, les alcools α -éthyléniques dérivés de l'œnanthylidène-acétone se coupent et se déshydratent très facilement par distillation, même sous un très bon vide.

Aussi les conclusions les plus nettes que l'on puisse tirer de cette étude sont :

La coupure cétonique par distillation à pression ordinaire n'est pas un phénomène général pour les alcools tertiaires éthyléniques.

Les alcools α -éthyléniques sont beaucoup moins stables que leurs homologues γ - ou β -éthyléniques de condensation en carbone égale.

2° Des essais effectués pour tenter de catalyser le dédoublement cétonique, ont complètement échoué. Par passage sur Al_2O_3 , MgO , MnO à 300-500°, les alcools se déshydratent sans coupure importante. La distillation sur une goutte d'acide sulfurique les déshydrate exclusivement. Quant à l'ébullition sur la potasse solide, elle les laisse inaltérés.

3° Par contre, le dédoublement cétonique a été presque total en faisant passer les alcools tertiaires, même saturés,

dans un tube de verre, rempli de laine de verre chauffé vers 600°. La déshydratation est généralement faible.

L'emploi du vide permet d'opérer à température plus basse et améliore le rendement.

Ce procédé doit être général pour les alcools tertiaires: je n'ai pas trouvé d'exception.

Cette méthode est vraisemblablement la base d'un nouveau procédé de préparation rapide des cétones à partir de certains alcools tertiaires que la méthode magnésienne permet d'obtenir avec de bons rendements.

Malheureusement, sauf pour l'acétophénone et les cétones aromatiques du même type, pour obtenir une cétone $R-CO-CH^3$, on devra partir d'un alcool $(R)^2 > C(OH)-CH^3$ (1) et perdre la moitié du radical R. On sait en effet que l'alcool $R-C(OH)(CH^3)^2$ ne donnerait que de l'acétone ordinaire.

On peut comparer les « capacités affinitaires » des différents radicaux en considérant dans chaque alcool tertiaire quels sont les deux groupements qui restent attachés au carbone fonctionnel pour former la cétone et quel est celui qui se détache.

On en déduit, pour ce genre de réaction, le classement suivant:



Radical γ -éthylénique > Radical benzylé ou gras (sauf CH^3)
> Radical β -éthylénique.

J'indique ensuite les conclusions relatives à la préparation des matières premières, examinée dans la première partie de ce travail.

4° J'ai préparé une nouvelle cétone, l'heptène-2 one-6, et montré que les organomagnésiens réagissaient normalement sur cette cétone et sur l'allylacétone pour donner, avec d'excellents rendements, des alcools tertiaires γ -éthyléniques nouveaux.

(1) Obtenu p. ex. par action d'un magnésien sur l'acétate d'éthyle.

Il y a toujours avantage, dans la préparation des alcools, à employer un excès de magnésien par rapport à la cétone.

5° J'ai montré que le bromure de crotonyle se comporte comme le bromure d'allyle: en présence d'une cétone et du magnésium dans l'éther anhydre, il donne un complexe magnésien, duquel l'eau libère un alcool tertiaire crotonylé.

6° J'ai indiqué une bonne méthode de préparation de l'œnanthylidène-acétone et j'ai pu isoler son cétol: composé nouveau, possédant des propriétés spéciales.

7° A l'aide de la méthode magnésienne, j'ai préparé aussi quelques alcools saturés nouveaux.

8° J'ai déshydraté la plupart de mes alcools par ébullition avec une trace d'acide sulfurique et j'ai décrit les hydrocarbures obtenus.

Quand ces composés renferment un système de doubles liaisons conjuguées, on constate de fortes exaltations dans leurs réfractions moléculaires.

COMPOSÉS NOUVEAUX OBTENUS

PRODUITS	POINTS D'ÉBULLITION	P. DE FUSION	DENSITÉS	INDICES DE RÉFRACTION (rate D)
Heptène-2 one-6	153-154°		D ₄ ¹⁰ : 0,8676	N _D ¹⁰ : 1,4389
(Protonylacétate d'éthyle.	109° sous 12 m/m		D ₄ ¹² : 0,9845	N _D ¹² : 1,44685
Décanol-4 one-2		70-72°	D ₄ ⁷⁰ : 0,889	N _D ⁷⁰ : 1,4364

Alcools γ -éthyléniques

	POINTS D'ÉBULLITION	DENSITÉS	INDICES DE RÉFRACTION
Méthyl-butyl γ -butényl-carbinol	95° sous 15 m/m	D ₄ ¹¹ : 0,8528	N _D ¹¹ : 1,4501
Méthyl-isoamyl γ -butényl-carbinol	97-99° sous 13 m/m	D ₄ ¹¹ : 0,8513	N _D ¹¹ : 1,4510
Méthyl-phényl γ -butényl-carbinol	121-123° sous 11 m/m	D ₄ ¹⁰ : 0,9897	N _D ¹⁰ : 1,5323
Méthyl-benzyl γ -butényl-carbinol	142° sous 16 m/m	D ₄ ¹⁵ : 0,972	N _D ¹⁵ : 1,5270
Méthyl-butyl γ -pentényl-carbinol	101-102° sous 10,5 m/m	D ₄ ¹¹ : 0,8534	N _D ¹¹ : 1,4545
Méthyl-phényl γ -pentényl-carbinol	137-139° sous 12,5 m/m	D ₄ ¹² : 0,972	N _D ¹² : 1,5271
Méthyl-benzyl γ -pentényl-carbinol	148-149° sous 11 m/m	D ₄ ¹¹ : 0,9672	N _D ¹¹ : 1,5258

Hydrocarbures dérivés des alcools γ -éthyléniques

Méthyl-5 nonadiène-1-5	164-165° sous 749 m/m	D ₄ ¹⁸ : 0,778	N _D ¹⁸ : 1,4445
Diméthyl-2-5 nonadiène-4-8	180° sous 749 m/m	D ₄ ¹⁸ : 0,782	N _D ¹⁸ : 1,4470
Phényl-2 hexadiène-1-5	233-234° sous 747 m/m	D ₄ ⁴³ : 0,928	N _D ⁴³ : 1,5641
Phényl-1 méthyl-2 hexadiène-1-5	246-249° sous 745 m/m	D ₄ ⁴³ : 0,913	N _D ⁴³ : 1,5412

Méthyl-5 décadiène-4-8	184-186° sous 753 ^{m/m}	D ₄ ¹⁴ : 0,796	N _D ¹⁴ : 1,4534
Phényl-2 heptadiène-1-5	248-249° sous 748 ^{m/m}	D ₄ ¹³ : 0,919	N _D ¹³ : 1,5509
Phényl-1 méthyl-2 heptadiène-1-5	263-265° sous 750 ^{m/m}	D ₄ ¹⁵ : 0,920	N _D ¹⁵ : 1,5372

Alcools β - éthylnéniques

Méthyl-benzyl-allyl-carbinol	124-127° sous 12 ^{m/m}	D ₄ ¹² : 0,972	N _D ¹² : 1,5273
Méthyl-butyl-crotonyl-carbinol	87-88° sous 17,5 ^{m/m}	D ₄ ^{10,5} : 0,8594	N _D ^{10,5} : 1,4521
Méthyl-phényl-crotonyl-carbinol	95-96° sous 2 ^{m/m}	D ₄ ¹² : 0,988	N _D ¹² : 1,5269
Méthyl-benzyl-crotonyl-carbinol	127-128° sous 10 ^{m/m}	D ₄ ¹² : 0,9753	N _D ¹² : 1,5246

Hydrocarbures dérivés des alcools β - éthylnéniques

Méthyl-4 heptadiène-1-4	122-125° sous 745 ^{m/m}	D ₄ ¹⁵ : 0,753	N _D ¹⁵ : 1,4425
Phényl-1 méthyl-2 pentadiène-1-4	231-233° sous 743 ^{m/m}	D ₄ ¹³ : 0,938	N _D ¹³ : 1,5698
Méthyl-5 nonadiène-2-5	156-157° sous 750 ^{m/m}	D ₄ ¹⁵ : 0,775	N _D ¹⁵ : 1,4446
Phényl-2 hexadiène-1-4	213-214° sous 750 ^{m/m}	D ₄ ^{12,5} : 0,920	N _D ^{12,5} : 1,5426
Phényl-1 méthyl-2 hexadiène-1-4	232-234° sous 745 ^{m/m}	D ₄ ^{13,5} : 0,9267	N _D ^{13,5} : 1,5513

Alcools α - éthylnéniques

Méthyl-phényl α - octényl-carbinol	171-175° sous 3 ^{m/m}	D ₄ ¹² : 0,942	N _D ¹² : 1,5123
Méthyl-benzyl α - octényl-carbinol	186-188° sous 4 ^{m/m}	D ₄ ¹¹ : 0,953	N _D ¹¹ : 1,5214

Alcools saturés

Méthyl-dibutyl-carbinol	87-88° sous 10 ^{m/m}	D ₄ ¹² : 0,839	N _D ¹² : 1,4377
Ethyl-butyl-carbinol	157-158° sous 752 ^{m/m}	D ₄ ^{15,5} : 0,824	N _D ^{15,5} : 1,4240
Ethyl-propyl-butyl-carbinol	94-95° sous 21 ^{m/m}	D ₄ ¹¹ : 0,8429	N _D ¹¹ : 1,44065

Hydrocarbure monoéthylnénique

Méthyl-5 nonène-4	171-172° sous 742 ^{m/m}	D ₄ ¹² : 0,7625	N _D ¹² : 1,4336
-------------------------	----------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------

Proposition donnée par la Faculté :

Etude des Composés Organiques au moyen des Rayons X

Vu et approuvé :

Le Doyen,

E. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 30 Septembre 1925.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

J. CAVALIER.

Les Membres du Jury:

V. GRIGNARD, R. LOCQUIN,
P. JOB.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	Pages 5
--------------------	------------

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des alcools tertiaires.

Chapitre I. — Alcools γ -éthyléniques.....	13
Chapitre II. — Alcools β -éthyléniques.....	29
Chapitre III. — Alcools α -éthyléniques.....	41
Chapitre IV. — Alcools saturés.....	51

DEUXIÈME PARTIE

Stabilité des alcools précédents à l'action de la chaleur.....	57
Chapitre I. — Déshydratation.....	59
Chapitre II. — Coupure cétonique.....	75
Conclusions	87
Tableau des composés nouveaux obtenus.....	90-91
